



Simulation des matériaux magnétiques à base Cobalt par Dynamique Moléculaire Magnétique

David Beaujouan

► To cite this version:

David Beaujouan. Simulation des matériaux magnétiques à base Cobalt par Dynamique Moléculaire Magnétique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112263 . tel-00760645

HAL Id: tel-00760645

<https://theses.hal.science/tel-00760645>

Submitted on 4 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD XI



École Doctorale de Physique de la région parisienne [ED 107]

Equipe de recherche : CEA/Le Ripault, Laboratoire des Matériaux Magnétiques et
Optiques

Thèse présentée par :

David BEAUJOUAN

soutenue le : 7 Novembre 2012

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université Paris-Sud XI

Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

**Simulation des matériaux magnétiques à base Cobalt
par Dynamique Moléculaire Magnétique**

THÈSE DIRIGÉE PAR :

BARRETEAU Cyrille

Docteur, Ingénieur Chercheur, CEA/Saclay

RAPPORTEURS :

LEDUE Denis

Professeur, Université de Rouen

LEGOLL Frédéric

Chercheur, Ecole des Ponts Paris Tech

PRESIDENT DU JURY :

THIAVILLE André

Directeur de recherche CNRS, Université Paris XI

JURY :

THIAVILLE André

Directeur de recherche CNRS, Université Paris XI

DUDAREV Sergei L.

Professeur, Université d'Oxford (UK)

ALOUANI Mébarek

Professeur, Université de Strasbourg

LEDUE Denis

Professeur, Université de Rouen

LEGOLL Frédéric

Chercheur, École Nationale des Ponts Paris Tech

BARRETEAU Cyrille

Docteur, Ingénieur Chercheur, CEA/Saclay

THIBAudeau Pascal

Docteur, Ingénieur Chercheur, CEA/Le Ripault

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du CEA Le Ripault à la Direction des Applications Militaires, dans le Laboratoire des Matériaux Magnétiques et Optiques. Mes premiers remerciements s'adressent au Commissariat à l'Énergie Atomique pour avoir financé mes travaux.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance d'être encadré au quotidien par Pascal Thibaudeau, Ingénieur de recherche au CEA Le Ripault, dont les compétences, la disponibilité et la gentillesse m'ont permis de m'épanouir totalement dans ce domaine de la recherche fondamentale. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir proposé ce sujet de thèse. Je garderai en mémoire les longues discussions que nous avons pu avoir tant sur le plan professionnel que personnel. J'ai cru comprendre que l'une de ses missions était de me transmettre sa passion de la recherche. Je tiens à lui dire aujourd'hui que sa mission est réussie et je l'encourage vivement à la poursuivre auprès d'autres "apprentis chercheurs".

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de Thèse, Cyrille Barreteau, pour m'avoir guidé durant ces trois années. Je le remercie de tous les conseils avisés et du soutien qu'il a pu m'apporter au cours de cette thèse et pour mes projets futurs.

Mes remerciements les plus sincères vont aux membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail : M. Denis Ledue et M. Frédéric Legoll pour avoir accepté de rapporter ce mémoire de thèse ; M. André Thiaville, M. Sergei Dudarev et M. Mébarek Alouani en tant qu'examinateurs.

Il m'est également impossible d'oublier les personnes suivantes : Hervé Mathis et Nicolas Malléjac pour leur soutien moral, leurs conseils et leur disponibilité. Michel Viret et Olivier Rousseau pour leurs collaborations sur l'étude des jonctions à cassure. David Damiani et Erick Meillot pour les discussions quotidiennes du déjeuner.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années au CEA. Je commencerai par l'ensemble

REMERCIEMENTS

du personnel du laboratoire pour sa sympathie et sa disponibilité. Une mention particulière pour tous les thésards et autres CDD qui se sont succédés durant ces trois années. Je n'oublierai pas non plus tous les bons moments que j'ai pu passer au côté de mes amis les sportifs. Je pense tout particulièrement aux membres de la section tennis et la section tir avec laquelle j'ai pu obtenir mon titre de champion de France Corpo.

Je remercie également les différents responsables d'unité, D. Rousselle et G. Savignat, ainsi que leurs adjoints respectifs, P. Belleville, S. Alexandre et A. Ballan-Longeau pour m'avoir accordé leur confiance et mis à ma disposition de nombreux moyens me permettant ainsi de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier F. Duverger et L. Mouradoff, qui se sont succédés à la tête de mon Laboratoire durant ces trois années, pour leur disponibilité.

Je me dois également de remercier les secrétaires C. Branellec, I. Delpech, G. Heroux et A. Beuve. Je tiens à souligner leur assistanat quotidien pour toutes les tâches administratives qui accompagnent un thésard durant trois années.

Merci à vous tous pour tous les bons souvenirs accumulés et qui me font déjà regretter mon départ.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents pour leur présence tout au long de mes études. Je sais tous les sacrifices qu'ils ont fait pour m'amener jusque là et j'espère qu'ils trouveront en ce travail la récompense de leur éducation.

Mes derniers mots vont à ma compagne Isabelle qui a traversé à mes côtés cette aventure. Je tiens à la remercier pour tout ce que nous partageons au quotidien. Un grand merci pour son soutien et son réconfort. Dans un peu plus d'un an, ce sera à son tour de passer cette épreuve. Je lui annonce dès maintenant que le plus dure reste à faire. J'espère qu'elle trouvera auprès de moi le soutien et le réconfort qu'elle m'a apportés.

Résumé

Les propriétés magnétiques des matériaux sont fortement connectées à leur structure cristallographique. Nous proposons un modèle atomique de la dynamique d'aimantation capable de rendre compte de cette magnétoélasticité. Bien que ce travail s'inscrive dans une thématique générale de l'étude des matériaux magnétiques en température, nous la particularisons à un seul élément, le Cobalt. Dans ce modèle effectif, les atomes sont décrits par 3 vecteurs classiques qui sont position, impulsion et spin. Ils interagissent entre eux via un potentiel magnéto-mécanique *ad hoc*.

On s'intéresse tout d'abord à la dynamique de spin atomique. Cette méthode permet d'aborder simplement l'écriture des équations d'évolution d'un système atomique de spins dans lequel la position et l'impulsion des atomes sont gelées. Il est toutefois possible de définir une température de spin permettant de développer naturellement une connexion avec un bain thermique. Montrant les limites d'une approche stochastique, nous développons une nouvelle formulation déterministe du contrôle de la température d'un système à spins.

Dans un second temps, nous développons et analysons les intégrateurs géométriques nécessaires au couplage temporel de la dynamique moléculaire avec cette dynamique de spin atomique. La liaison des spins avec le réseau est assurée par un potentiel magnétique dépendant des positions des atomes. La nouveauté de ce potentiel réside dans la manière de paramétrer l'anisotropie magnétique qui est la manifestation d'un couplage spin-orbite. L'écriture d'un modèle de paires étendu de l'anisotropie permet de restituer les constantes de magnétostriction expérimentales du Hcp-Co. En considérant un système canonique, où pression et température sont contrôlées, nous avons mis en évidence la transition de retournement de spin si particulière au Co vers 695K.

Nous finissons par l'étude des retournements d'aimantation super-paramagnétiques de nanoplots de Co permettant de comparer ce couplage spin-réseau aux mesures récentes.

Mots clés : Dynamique Moléculaire Magnétique, Dynamique de Spin Atomique, Cobalt, Heisenberg, anisotropie, magnétostriction, magnétoélasticité, superparamagnétisme, ferromagnétisme, thermostats, processus stochastiques et déterministes.

Abstract

The magnetic properties of materials are strongly connected to their crystallographic structure. An atomistic model of the magnetization dynamics is developed which takes into account magneto-elasticity. Although this study is valid for all magnetic materials under temperatures, this study focuses only on Cobalt. In our effective model, atoms are described by three classical vectors as position, momentum and spin, which interact via an *ad hoc* magneto-mechanical potential.

The atomistic spin dynamics is first considered. This method allows us to write the evolution equations of an atomic system of spins in which positions and impulses are first frozen. However, a spin temperature is introduced to develop a natural connection with a thermal bath. Showing the limits of the stochastic approach, a genuine deterministic approach is followed to control the canonical temperature in this spin system.

In a second step, several geometrical integrators are developed and analyzed to couple together both the molecular dynamics and atomic spin dynamics schemes. The connection between the spins and the lattice is provided by the atomic positions dependence of the magnetic potential. The novelty of this potential lies in the parameterization of the magnetic anisotropy which originates in the spin-orbit coupling. Using a dedicated pair model of anisotropy, the magnetostrictive constants of Hcp-Co are restored. In a canonical system where pressure and temperature are controlled simultaneously, the transition of rotational magnetization of Co is found.

Finally the magnetization reversals of super-paramagnetic Co nanodots is studied to quantify the impact of spin-lattice coupling respectively to recent measurements.

Keywords : Magnetic Molecular dynamics, Atomistic Spin Dynamics, Cobalt, Heisenberg model, anisotropy, magnetostriction, magnetoelasticity, superparamagnetism, ferromagnetism, thermostat, stochastic and deterministic approaches.

Table des matières

Introduction	1
1 Approche multi-échelle de la dynamique d'aimantation	5
1.1 Approche quantique	5
1.1.1 La dynamique de spin <i>ab initio</i> : Liaisons fortes et DFT . . .	9
1.1.2 Le couplage quantique de la dynamique de spin et de la dynamique moléculaire	10
1.2 Approche classique	12
1.2.1 Les méthodes Statistiques : Monte Carlo	13
1.2.2 Micromagnétisme	14
1.2.3 Modèle atomique de la dynamique d'aimantation	17
La dynamique de spin classique	17
La dynamique moléculaire appliquée aux matériaux magnétiques	18
Le dynamique moléculaire magnétique (DMM)	20
2 La Dynamique de Spin Atomique dans un système microcanonique (N,V,U)	25
2.1 Définition classique du moment atomique de spin	26
2.2 L'équation d'évolution du spin : Landau-Lifshitz.	28
2.3 Analyse des différents intégrateurs.	31
2.3.1 Décomposition en série de Taylor	31
2.3.2 Les schémas Prédicteurs-Correcteurs	32
2.3.3 Les intégrateurs géométriques ou méthodes de décomposition.	33
2.3.4 Architecture d'un code de dynamique de spin avec un intégrateur géométrique	38

TABLE DES MATIÈRES

2.3.5	Comparaison des intégrateurs sur un système fermé de spins	41
2.4	Les limites du système fermé : vers la relaxation	45
3	Le contrôle de la température dans un système à spin (N,V,T)	51
3.1	Dynamique stochastique de Langevin sur un système à spin	54
3.1.1	Historique du modèle de Langevin	54
3.1.2	Équation stochastique de Landau-Lifschitz	55
3.1.3	Méthode numérique	57
3.1.4	Définition de la température de spin	58
3.1.5	Test de la dynamique de Langevin sur un système à spin	59
3.2	Une équation stochastique avec un bruit coloré : Dynamique de Miyasaki-Seki.	65
3.3	Contrôle de la température d'un système à spin de manière déterministe à partir d'une variable de bain	69
3.3.1	Équation d'avancée temporelle de la variable démon pour un système de N spin en interaction d'échange.	69
3.3.2	Équation d'avancée temporelle de la variable démon pour un système de N spin soumis uniquement à un champ magnétique extérieur.	72
3.3.3	Méthode numérique	72
3.3.4	La température d'un système déterministe	73
3.3.5	Dynamique d'un système à spin dans un champ uniforme	74
3.3.6	Dynamique d'un système à spin dans un champ d'échange magnétique à l'aide d'une unique variable.	76
3.3.7	Dynamique d'un système à spin dans un champ d'échange magnétique à l'aide d'une chaîne de deux thermostats.	86
3.3.8	Peux-t-on aller plus loin que la dynamique de Kuznesov en imposant la conservation du volume de l'espace des phases?	89
4	Un modèle semi-classique de dynamique de spin dédié à la dynamique d'aimantation du cobalt (Hcp)	93
4.1	Les concepts de l'interaction magnétique	94
4.2	Le modèle étendu d'Heisenberg	95
4.2.1	Echange antisymétrique : Le Dzyaloshinski-Moriya (DMI)	97

TABLE DES MATIÈRES

4.2.2	Le terme dipolaire magnétique	99
	Méthode numérique pour le calcul du terme dipolaire.	99
	Pourquoi négliger le terme dipolaire?	103
4.2.3	Échange diagonale : modèle isotrope d’Heisenberg	104
4.2.4	Echange symétrique : Anisotropie	110
	Intérêt du modèle de Néel.	112
	Le modèle pseudo-dipolaire de Néel pour les cristaux hexago- naux.	116
	Ajustement du modèle de Néel sur des calculs de premier prin- cipe	119
	Un modèle de paires effectif de l’anisotropie.	124
5	La Dynamique Moléculaire Magnétique (DMM).	139
5.1	Rappel sur la dynamique moléculaire	140
5.2	DMM : Couplage entre dynamique moléculaire et dynamique de spin.	141
5.3	Hamiltonien	143
5.3.1	Le potentiel inter-atomique mécanique	143
	Choix du potentiel	144
	Validité du potentiel : Constantes mécaniques	145
5.3.2	Les termes d’énergie magnétique	147
5.4	Les équations du mouvement d’une DMM.	149
5.5	Algorithmes	153
5.6	Mise en œuvre numérique	160
5.7	Le contrôle de la température : NVT	164
5.7.1	Contrôle de la température par le sous-système à spin.	167
5.7.2	Contrôle de la température par le sous-système mécanique	169
5.8	Dynamique moléculaire magnétique à pression constante	172
5.9	Comportement magnéto-élastique du cobalt massif en température.	175
5.9.1	Effet du magnétisme sur la dilatation thermique.	176
5.9.2	Effet du réseau sur la courbe d’aimantation.	178
5.9.3	Anisotropie magnétique en température.	181
6	Etude du superparamagnetisme de nanoplots de Cobalt.	185

TABLE DES MATIÈRES

6.1	Rappel sur le superparamagnétisme et la théorie de Néel-Brown . . .	185
6.2	Les nanoplots de Cobalt	187
6.3	Simulations de DSA et DMM.	188
6.3.1	DSA : Modèle d'anisotropie uniaxe.	188
6.3.2	DSA : Modèle d'anisotropie de paires.	190
6.3.3	Modèle de Brown étendu.	192
6.3.4	DMM : Modèle d'anisotropie de paires.	192
Conclusion		195
Annexes		203
A De la décomposition de Wilcox à la décomposition de Suzuki-Trotter		203
B Approximation de Pade du cosinus et sinus		205
C La dynamique de Langevin d'un système à spins		207
D Fonction de lissage de la fonction d'échange et d'anisotropie.		209
E Modèle de magnétostriction du cobalt		211
F Publications et communications		217
F.1	Publications	217
F.2	Communications orales	217
F.3	Posters	218
Index		233

Introduction

« Why do you want to come into physics ? All is done and understood. »

Gustav Kirchhoff s'adressant à Max Planck (1875)

Dans le domaine de la science des matériaux, de nombreuses découvertes du XXIème siècle mettent en jeu des matériaux gouvernés essentiellement par la nature magnétique de leurs constituants. Faraday a montré que toute substance peut s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique plus ou moins intense. En réalité, cette capacité à se polariser sous l'effet d'un champ magnétique n'est exploitable que dans certains matériaux que l'on qualifie de matériaux magnétiques. Certains d'entre eux se distinguent par leur aptitude à garder une aimantation permanente après la disparition du champ. Cet état ferromagnétique les qualifie de matériaux magnétiques durs ou d'aimants permanents. Ce phénomène est attribué au spin de l'électron et dans une plus faible mesure à son mouvement orbital autour du noyau. L'exploitation directe de cette propriété exclusivement quantique a permis de nombreuses applications dans le domaine du stockage, du transport et de la manipulation de l'information numérique. Dans l'informatique quantique, le spin de l'électron est tout simplement le support physique de l'information (qbits). La compréhension des propriétés magnétiques de ces matériaux ferromagnétiques est par conséquent très vite devenue un enjeu majeur pour le développement des nouvelles technologies.

Une des propriétés des systèmes ferromagnétiques est leur aptitude à se déformer mécaniquement sous l'effet d'un champ magnétique. On parle alors de magnétostriction. Ces mêmes matériaux présentent également un effet magnétostrictif inverse qui se caractérise par la modification de leur susceptibilité magnétique en présence de contraintes mécaniques. De nombreuses applications allant de la génération d'ultrasons dans le domaine médical et maritime, à la réalisation de moteurs linéaires ont découlé de l'exploitation de ce phénomène. La magnétostriction est la signature du couplage entre les propriétés mécaniques et magnétiques du composé. La preuve la

plus convaincante de ce couplage réside sans doute dans la structure cristalline adoptée par le fer. A basse température, sa phase bcc est tout simplement anormale et il a été montré que la stabilisation de cette phase est d'origine magnétique[1]. La magnétostriction peut même devenir un obstacle majeur dans le développement de certains matériaux sous contraintes. En effet, des études sur l'acier soumis à de fortes irradiations ont mis en évidence l'origine magnétique des défauts précurseurs altérant sa résistance mécanique[2]. Une analyse détaillée du comportement de ces matériaux ne peut donc pas exclure la magnétostriction. Si la magnétostriction est nulle, la dynamique d'aimantation est non-corrélée à la structure. Dans le cas contraire, le défi consiste à développer de nouvelles approximations physiques et mathématiques afin de traduire au mieux le couplage entre l'évolution du moment magnétique et les déformations du réseau atomique sous-jacent. Ces dernières peuvent être de différentes sources : les déformations élastiques isothermes, les transitions de phase, la dilatation thermique, ou encore la présence d'impuretés au sein du matériau.

Cette étude a consisté à mettre en place un modèle atomique tenant compte de la magnétostriction des matériaux à température et pression finie à l'aide d'une méthode semi-classique couplant une dynamique moléculaire à une dynamique de spin atomique. De ce modèle est née la Dynamique Moléculaire Magnétique (DMM).

Ce manuscrit débute par un chapitre d'introduction visant à décrire les méthodes de simulation des matériaux magnétiques (chapitre 1). Les trois grandes échelles de modélisations (*ab-initio*, atomique et micromagnétique) sont passées en revue avant de se concentrer sur l'une d'entre elles. L'échelle atomique est en effet l'échelle effective la plus appropriée pour traiter le couplage magnéto-élastique des matériaux. Les méthodes *ab-initio* bien que plus précises sont trop coûteuses numériquement pour accéder à la dynamique du système et les méthodes micromagnétiques ne permettent pas l'écriture d'un couplage spin-orbite naturel puisque l'aimantation est moyennée sur de grandes échelles spatiales.

La première partie de mon étude a été consacrée à la dynamique de spin atomique dans un système thermodynamique fermé (chapitre 2). Nous définissons la notion de spins atomiques et dérivons l'équation d'évolution non-linéaire à laquelle ils doivent obéir. Dans le but de coupler cette méthode à une dynamique moléculaire, l'objectif est de dériver et de tester dans un ensemble microcanonique un intégrateur symplectique¹ permettant de faire évoluer au cours du temps cette équation de pré-

1. Ce dit d'un intégrateur préservant la structure géométrique des équations du mouvement et qui conserve la métrique invariante de l'espace des phases

cession. Pour cela, nous avons utilisé la décomposition de Suzuki-Trotter qui permet d'envisager une intégration à pas multiple pour des interactions d'intensités différentes (échange et dipolaire magnétique par exemple). Nous expliquons pourquoi il est nécessaire d'ouvrir thermodynamiquement le système.

La deuxième partie de mon étude concerne la notion de température de spin et plus particulièrement le contrôle de la température dans un système canonique (chapitre 3). La connexion avec un bain thermique est généralement traitée de manière stochastique. Dans ce modèle, un champ fluctuant corrélé à la température de manière gaussienne est ajouté au champ effectif. Le paramètre d'amortissement est alors une constante. Les discussions sur l'origine de cet amortissement magnétique et sur la corrélation du bruit ont conduit à formuler une approche déterministe du contrôle de la température dans un système à spin. Pour cela, une variable supplémentaire jouant le rôle de thermostat, a été ajoutée au système. La dynamique globale ainsi engendrée agit comme un piston capable de fournir ou prélever de l'énergie au système. La notion d'ensemble thermodynamique prend alors du sens. L'approche déterministe a ainsi pu être testée pour la première fois dans un système à spins et comparée avec l'approche stochastique sur une courbe d'aimantation en température. L'implémentation d'une chaîne de deux thermostats contrôlés a été faite dans le but d'accélérer la convergence vers l'état magnétique stable du système et régler les problèmes d'ergodicité.

L'application de cette dynamique de spin atomique à la modélisation des propriétés magnétiques du hcp-Co fait l'objet de la troisième partie (chapitre 4). Notre étude s'est focalisée sur le potentiel magnétique à utiliser. Nous passons en revue chacune des interactions pour évaluer leur influence et ainsi les négliger lorsque cela se justifie. Des calculs *ab-initio* ont servi de référence pour paramétrer l'échange magnétique (modèle d'Heisenberg). De même, nous avons extrait d'un calcul *ab-initio*, l'anisotropie magnétique d'un fil unidimensionnel d'atomes de Cobalt en fonction du paramètre de maille. Il s'est avéré qu'une interaction pseudo-dipolaire effective suffisait à reproduire les résultats d'anisotropie du fil. L'extrapolation directe de ces résultats à un système tridimensionnel nous ont conduit à nous interroger sur l'amplitude de cette anisotropie magnétique. Étant à l'origine de la magnétostriction du matériau, elle est censée conduire à l'obtention de ses différentes constantes magnétostrictives. Dans le cadre d'un Cobalt hexagonal, un développement analytique de la magnétostriction autour d'une petite déformation a mené à rajouter une interaction pseudoquadrupolaire pour restituer l'amplitude et le signe des quatre

constantes magnétostrictives indépendantes caractérisant cette symétrie. Ces trois premières parties ont nécessité l'écriture d'un code numérique de dynamique de spin atomique.

La quatrième partie de mon étude a été entièrement dédiée à la mise en œuvre numérique du couplage entre une dynamique moléculaire et une dynamique de spin (chapitre 5). La stratégie a consisté à implanter une dynamique de spin dans un code de dynamique moléculaire massivement parallèle et libre. La décomposition de Suzuki-Trotter, utilisée pour l'obtention d'un intégrateur symplectique, a conduit à comparer plusieurs algorithmes pour intégrer temporellement non plus 2 variables dynamiques, mais trois (position, impulsion et spin). Nous décrivons en quoi le contrôle de la pression et de la température est différent dans une DMM. Dans un tel modèle effectif, l'Hamiltonien du système est composé d'une partie mécanique et d'une partie magnétique. La partie mécanique est constituée d'un terme d'énergie cinétique, d'un potentiel de paires et d'un terme fonction de la densité électronique. La partie magnétique est extraite d'un modèle d'Heisenberg étendu où les fonctions d'échange et d'anisotropie sont des fonctions radiales de la distance entre les atomes. De cette manière, elles sont à l'origine de forces magnétiques permettant le couplage entre le réseau et le spin. Nous étendons ainsi le modèle d'anisotropie de Néel[3]. A l'échelle atomique, il permet de tenir compte de l'environnement local du composé formant ainsi une magnétostriction intrinsèque. Ce chapitre est conclu par une évaluation des effets du magnétisme sur le réseau à travers une étude sur la variation des paramètres de maille en fonction de la température. De même, l'étude de l'aimantation et de l'anisotropie en température permet de quantifier l'impact du réseau sur le magnétisme du matériau.

Cette dynamique moléculaire magnétique(DMM) a principalement été appliquée à l'étude du superparamagnetisme de nanomatériaux à base Cobalt(chapitre 6). Nous avons mis en évidence l'influence de la taille de nano-plots de Cobalt sur l'énergie d'activation du système. La comparaison entre la dynamique de spin à réseau fixe et la DMM est discutée.

Chapitre 1

Approche multi-échelle de la dynamique d'aimantation

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet "d'expériences numériques". Bien que dans certains cas elles peuvent s'y substituer, ces simulations numériques ont pour but de venir seconder les expériences dans le but d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à une échelle donnée. Les propriétés magnétiques d'un composé peuvent être modélisées à différentes échelles : en partant de la plus faible, on trouve successivement les méthodes *ab initio*, les modèles atomiques de type Heisenberg, le micromagnétisme et enfin le magnétisme "technique", à l'échelle macroscopique. Bien qu'il soit d'origine quantique, le magnétisme est abordé de manière classique dans toutes ces théories hormis la méthode *ab initio*. Un rapide tour d'horizon de ces différentes techniques est nécessaire avant de se concentrer sur l'échelle atomique.

1.1 Approche quantique

Les physiciens s'attachent depuis très longtemps à établir des lois de l'attraction et de la répulsion qui expliquent la stabilité de la matière à l'échelle atomique. Historiquement, les physiciens ont proposé des modèles empiriques de plus en plus fins permettant de décrire au mieux l'interaction inter-atomique dans de divers systèmes. En réalité, le recours à ces lois paramétrées n'est pas une nécessité. Il est tout à fait possible de calculer les énergies d'interactions sans avoir recourt à ce type de

lois. Pour cela, l'atome ne doit pas être considéré comme une entité insécable. La matière doit être regardée à une échelle plus fine : celle des électrons et des noyaux atomiques. Dans cette échelle élémentaire régie par la mécanique quantique, les lois d'interactions sont exactement connues. En effet, les ions et les électrons sont des particules chargées dont le mouvement est gouverné par l'interaction coulombienne directement proportionnelle à leur charge et leur spin. A priori, cette méthode ne fait pas appel à la connaissance expérimentale du système considéré. De ce fait, elles sont appelées les méthodes *ab initio*.

Si en théorie ces approches quantiques sont irréprochables, puisque exactes, elles sont en pratique limitées par leur coût calculatoire. Le calcul exact des interactions inter-électroniques est encore aujourd'hui inextricable pour des systèmes constitués de plus de quelques dizaines d'électrons (cas du problème à N-corps). Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartee-Fock, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique dépendant de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules). Les physiciens se sont donc empressés de recourir à des approximations qui ont donné naissance à de multiples modèles (Hückel, liaisons fortes,...). De ce fait, un problème de transférabilité d'un système à un autre se pose. Le caractère *ab initio* n'est que partiellement remis en cause puisque les approximations s'opèrent au niveau des fondements de la mécanique quantique et ne font pas intervenir de paramètres empiriques. En réalité, les calculs sont allégés en négligeant l'évaluation des intégrales de recouvrement orbitales. Les nombreux modèles qui ont été mis en place ont donné lieu à différents degrés d'approximation[4, 5].

Dans le domaine de la matière condensée, les calculs de structure électronique se regroupent en deux grandes parties. Ces deux méthodes correspondent à deux degrés d'approximation différents. La plus précise est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn[6] qui prouve que l'énergie totale d'un système quantique est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$ de son état fondamental. La forme exacte de cette fonctionnelle $E(n)$ n'étant pas connue, il est nécessaire de développer des approximations pour $E(n)$. De manière générale, on peut écrire l'énergie totale d'un système comme la somme de plusieurs contributions :

$$E(n) = E_{Hartree}(n) + E_{ext}(n) + E_{i-i} + E_K(n) + E_{xc}(n) \quad (1.1)$$

où $E_{Hartree}(n)$ est l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons, $E_{ext}(n)$

1.1. APPROCHE QUANTIQUE

est l'énergie d'interaction des électrons avec les ions, E_{i-i} est l'énergie d'interaction entre les ions, indépendante de la densité électronique, $E_K(n)$ est l'énergie cinétique d'électrons fictifs qui n'interagissent pas entre eux et $E_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation définie comme la différence entre la somme des termes précédents et l'énergie totale du système.

L'objectif de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, dépendante uniquement de trois variables d'espace et du spin, en tant que quantité fondamentale à déterminer. Le problème à N corps est alors reformulé en un problème à un corps dans un potentiel effectif de Kohn-Sham[7] qui décrit les électrons fictifs par des fonctions d'ondes Φ . La densité électronique est alors construite à l'aide de ces fonctions d'ondes de sorte que $n(\vec{r}) = \sum |\Phi_i(\vec{r})|^2$. La forme exacte de $E_{xc}(n)$ est inconnue. La méthode DFT consiste à utiliser des approximations comme l'approximation de la densité locale LDA où encore l'approximation du gradient généralisé GGA. Ayant une expression approximée de $E_{xc}(n)$, la fonctionnelle $E(n)$ est minimisée à partir du calcul de sa variation par rapport aux orbitales Φ . Cette minimisation mène à l'équation de Kohn et Sham[7] :

$$H_{KS}\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i \quad (1.2)$$

avec

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{Hartree} + V_{ext} + V_{xc} \quad (1.3)$$

où les V désignent les potentiels.

Dans le cas de cristaux magnétiques, la polarisation des spins électroniques est généralement la principale source de l'aimantation. Les courants orbitaux électroniques sont en effet souvent négligés dans la plupart des calculs de DFT des propriétés magnétiques[8]. Les électrons sont décrits non plus par des fonctions d'onde scalaires mais par des spineurs à deux composantes. L'aimantation $\vec{m}(\vec{r})$ est ainsi exprimée comme la valeur moyenne des opérateurs de spin de Pauli ($\vec{\sigma}$) :

$$\vec{m}(\vec{r}) = \mu_b \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \vec{\sigma} \phi_i(\vec{r}) \quad (1.4)$$

où la somme sur i porte sur tous les états occupés.

Pour tenir compte de l'influence de $\vec{m}(\vec{r})$ sur $E_{xc}(n)$, on utilise l'approximation de la densité de spin locale (LSD). Ceci entraîne un terme supplémentaire dans

1.1. APPROCHE QUANTIQUE

l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{KS} = -(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{Hartree} + V_{ext} + V_{xc})\mathbb{1} + \frac{\mu_B}{m}\frac{\partial E_{xc}(n, m)}{\partial m}(\vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}) \quad (1.5)$$

où $m = |\vec{m}(\vec{r})|$. La minimisation de l'énergie totale se fait ensuite d'une manière auto-cohérente. Dans la plupart des calculs DFT des systèmes magnétiques, on fait l'hypothèse que le matériau est uniformément aimanté. On se limite ainsi à des systèmes ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Le cas d'une distribution de spins non-colinéaires est donc plus compliqué à traiter[9]. Cette théorie fut ensuite étendue au domaine relativiste et à des densités électroniques dépendantes du temps (on parle alors de (TD)DFT pour Time-Dependent Density Functional Theory). Les effets de température ont été introduits très tôt par Mermin[10] mais ne sont que très rarement mis en œuvre.

La méthode des liaisons fortes est une méthode de calcul de structure électronique semi-empirique, dont le degré d'approximation est estimé supérieur à la DFT. Il existe une multitude de méthodes, dites liaisons fortes, que l'on peut classer en fonction du niveau des approximations réalisées. Toutes ces approximations ont pour but de simplifier l'hamiltonien général (1.1) et sont listées dans l'ouvrage de Finnis[11]. De manière générale, elle repose sur une écriture de la fonction d'onde des électrons dans un solide, comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. L'Hamiltonien du composé étudié est décrit par un nombre limité de paramètres, puisque dans cette base localisée, seuls les niveaux électroniques et les intégrales de sauts sont considérés. Le calcul de l'énergie totale et de la structure électronique se fait toujours à l'aide de l'équation de Schrodinger. La méthode des liaisons fortes est quasiment réservée à la description des métaux de transition à bandes étroites ($3d, 4d, 5d$). En effet, l'approximation des liaisons fortes est valide lorsque la distance entre les atomes est importante par rapport à l'extension des orbitales atomiques. L'utilisation de cette base localisée, combinée à un hamiltonien paramétré, autorise l'étude de systèmes dont la taille est supérieure à ceux de la DFT. L'Hamiltonien en question est constitué de deux types de termes, les termes intra-atomique(niveau des orbitales atomiques) et les termes inter-atomique(intégrales de sauts). Le schéma (1.1) permet d'illustrer toutes ces considérations.

La suite de cette section est consacrée, à l'analyse des principaux résultats des théories de la structure électronique dans le domaine des propriétés magnétiques des matériaux.

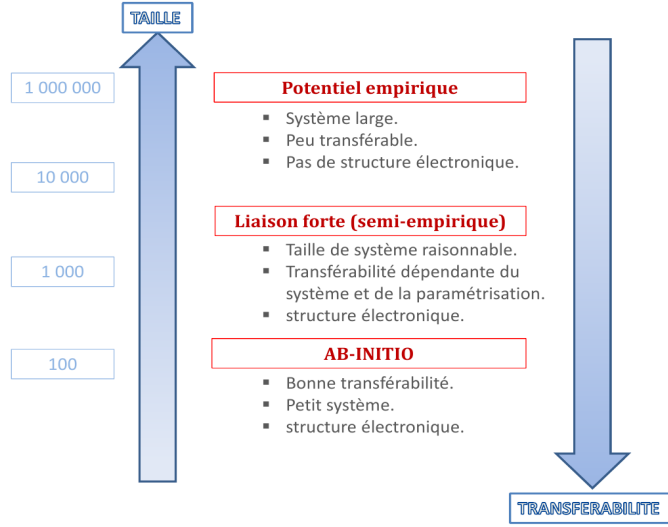


FIGURE 1.1 – Schéma caractérisant les différents degrés d’approximation des théories déjà misent en place. La taille est ici donnée en nombre d’atomes.

1.1.1 La dynamique de spin *ab initio* : Liaisons fortes et DFT

Les calculs de structure électronique ont permis, à partir d’un traitement adiabatique du magnétisme non-colinéaire, d’étudier différentes grandeurs en magnétisme. Kurz *et al*[12] ont introduit une méthode non-colinéaire¹ *ab initio* basée sur la méthode FLAPW² pour explorer la configuration des spin de l’état fondamental, les états métastables ainsi que le diagramme de phase magnétique du composé. Cette méthode a été appliquée sur $Cr, \alpha - Fe$ and $\gamma - Fe$ (fcc). Grotheer *et al*[13] ont utilisé la méthode de liaison forte LMTO³ qui inclut explicitement la non-colinéarité intra-atomique, pour calculer la configuration de spin de l’état fondamental d’un $\alpha - Fe$ en présence d’un faible champ magnétique externe transverse. Ils en ont conclu que l’approximation du spin atomique (ASA⁴) conduit à une erreur sur sa direction, proportionnelle au champ magnétique externe. Le même groupe a également obtenu le spectre adiabatique d’onde de spin du Fe, Co, Ni, Ni_3Fe et $CoFe$ en gelant les magnons⁵ et par la méthode de la susceptibilité transverse[14]. Morán *et al* [15] ont mis en évidence le comportement anormal des paramètres d’échanges dans le $\alpha - Fe$ en fonction de la valeur du paramètre de maille et des distances entre les 1er, 2nd, 3ème

1. Des spin sont colinéaires lorsqu’ils sont tous alignés dans un état dit ferromagnétique.

2. FLAPW : Full-potential Linearized Augmented Plane Wave

3. LMTO : Linear-muffin-tin-orbital : il s’agit d’une approximation du champ de potentiel dans un environnement atomique

4. ASA : Atomic-Sphere Approximation

5. Un magnon est une particule correspondant à la quantification d’une onde de spin

et 4ème voisins. Pour cela, ils ont utilisés la méthode LMTO+ASA. Savrasov [16] a employé la (TD)DFT pour calculer la susceptibilité dynamique de spin du Fe, Ni et Cr . Capelle *et al*[17] ont utilisé la même méthode pour explorer la dynamique de spin avec un courant de spin. Tawil et Callaway[18] ont réalisé des calculs de structure de bandes électroniques à l'aide d'une méthode liaison forte sur le Fe . Pour cela, les fonctions d'ondes atomiques ont été exprimées comme une combinaison linéaire des orbitales de types Gaussiennes données par un potentiel auto-cohérent. L'interaction spin-orbite a été ajoutée plus tard au sein de cette méthode par Singh *et al*[19]. Tandis que la plupart des calculs DFT concernent seulement le comportement de l'état fondamental à OK, Lichtenstein *et al*[20] ont tenté d'introduire les effets de température par une technique de Monte Carlo quantique (MC). Pour cela, ils ont couplé l'approximation locale de la densité, à la théorie de champ moyen dynamique (DMFT⁶), pour obtenir la courbe d'aimantation en température du Fe et du Ni . Ils ont ainsi obtenu la température de Curie du composé qui s'est révélée être surestimée de 100%. Kakehashi[21] explique cette surestimation par l'utilisation d'un Hamiltonien de type Ising négligeant le couplage d'échange transverse. Il proposa donc de traiter les spins et les fluctuations de charges en tenant compte de la structure électronique. Les effets d'ondes de spin sont inclus statistiquement en utilisant soit la technique Monte-Carlo (MC)[21, 22] soit l'approximation harmonique [23]. L'aimantation d'équilibre, obtenue en fonction de la température est en accord avec l'expérience. Kakehashi *et al*[24] ont été les premiers à introduire l'approche Dynamique Moléculaire (MD) pour modéliser le comportement à haute température des moments magnétiques d'un Fer bcc. Cependant, en dépit du nom dynamique moléculaire, la dynamique du réseau n'est pas prise en compte puisqu'elle est traitée de manière statique.

1.1.2 Le couplage quantique de la dynamique de spin et de la dynamique moléculaire

Dans la plupart des matériaux de transitions 3d, le spectre hyperfréquence varie selon l'angle du champ magnétique imposé[25]. Cette propriété est donc la signature du caractère anisotrope du matériau. Par exemple, l'axe facile d'aimantation d'un Cobalt hcp est suivant l'axe c. De même, ce composé a 4 constantes de magnétostrictions, toutes différentes les unes des autres et dépendantes de la direction

6. DMFT : Dynamical Mean Field Theory

du champ magnétique appliqué. Par conséquent, l'existence même de l'anisotropie magnétique, de la magnéto-élasticité et de la magnétostriction provient du couplage évident entre l'orientation des moments magnétiques et la symétrie cristalline du réseau. Ce couplage entre les ondes de spin et les phonons a été explicitement introduit dans les travaux de Kittel et Abrahams [26]. Pour cela, ils prennent en compte le traitement thermodynamique de l'énergie libre ferromagnétique. Le couplage entre la dynamique de spin et le réseau n'est cependant pas complet puisque les ondes de spin affectent le comportement du réseau mais la réciproque n'est pas vraie. Tout comme les travaux de Kakehashi *et al* [21, 22, 23, 24], le couplage existe mais n'est que partiel.

Sabiryanov et Jaswel[27] ont étudié les interactions magnon-magnon et magnon-phonon d'un fer bcc et fcc, en utilisant la courbe de dispersion des magnons avec et sans l'excitation des phonons. Ils ont constaté que cette approximation échoue à haute température puisque les excitations élémentaires dues aux vibrations du réseau et du spin ne peuvent pas être traitées indépendamment. Pour cela, une simulation décrivant les ondes de spin et les ondes mécaniques(phonons) est nécessaire.

La première tentative d'un couplage complet entre spin et réseau à température finie a été faite par Antropov *et al*[28, 29]. Leur idée a été de coupler une dynamique de spin *ab initio* à une dynamique moléculaire *ab initio* pour tenir compte de ces deux effets simultanément. Cette méthode est certainement la plus complète de toutes et sera sans doute la référence dans les décennies à venir si la puissance numérique poursuit son développement. En effet, son degré de complexité en fait un outil redoutable mais qui est cependant très coûteux en temps, à cause du nombre important de calculs de premier principe engendrés. Il s'agit de l'exemple type d'une méthode multi-échelle. Bien que les approches stochastiques (basée sur l'équation de Fokker-Planck) et déterministes (basée sur les thermostats de Nosé-Hoover) soient envisageables pour traiter les effets de température, aucun calcul à température finie a été fait à ce jour. Seul un calcul à 0K sur le fer Fcc a été réalisé. Cette méthode a été critiquée par Stocks *et al*[30] sur le fait qu'elle soit basée sur l'approximation locale de la densité de spin(LSDA). Pour ces derniers, le domaine de validité de la méthode se restreint à l'état fondamental du système puisque les états non-colinéaires ne sont pas bien définis. Stocks *et al* ont donc introduit un champ de contrainte supplémentaire à LSDA à partir des multiplicateurs de Lagrange pour être sûr que la direction de l'aimantation locale prédite est dans la même direction que celle calculée par

l'équation classique du spin (LLG⁷). Ceci les a menés à calculer l'état fondamental d'une chaîne fine de Co sur une surface de Pt(111)[30]. Malgré son extension récente avec l'ajout d'un terme de dissipation [31], le traitement complet à température finie n'est toujours pas développé.

En conclusion, la principale limitation des calculs quantiques est leur important coût numérique. Les systèmes modélisés ont beau être de plus en plus grands (aujourd'hui de l'ordre de 1000 atomes), ils sont encore trop faibles pour explorer certaines propriétés magnétiques des matériaux dont la configuration en domaines magnétiques est due à des énergies de portées supérieures (champ dipolaire par exemple). Les modèles classiques ont donc encore de beaux jours devant eux.

1.2 Approche classique

On peut se demander pourquoi chercher à décrire de manière classique un phénomène qui est intrinsèquement quantique. Tout simplement parce qu'on ne peut pas faire autrement. Comme indiqué dans la préface du livre de Amikam Aharoni[32], la mécanique quantique est vue à tort, par une grande partie de la communauté, comme la description ultime de la matière. Or, il n'y a aucune théorie quantique du magnétisme qui ne couvre plus qu'une toute petite partie du sujet. De plus, en dépit du théorème de Bohr-van Leeuwen[32], il est tout à fait possible d'étudier le magnétisme d'un point de vue classique en ayant recours à quelques hypothèses.

La dynamique d'aimantation d'un matériau est le résultat d'une multitude d'excitations magnétiques dont l'amplitude et la fréquence diffèrent d'un système à un autre. Certaines sont collectives (on parle de magnons ou d'ondes de spins) alors que d'autres sont à un site (on parle cette fois-ci d'excitation à une particule de type Stoner). Les excitations collectives ont lieu à basse énergie et sont responsables des fluctuations transverses de l'aimantation. Les excitations de Stoner se produisent à des énergies plus hautes, semblables au "splitting" de l'échange inter-atomique où un électron est excité créant ainsi un triplet de spin. Cette dernière excitation est à l'origine des fluctuations longitudinales de l'aimantation. Comme illustrée sur la figure 1.2, les magnons s'étendent sur des gammes d'énergies et de longueurs d'onde qui peuvent atteindre différents ordres de grandeur. Ceci représente un véritable

7. Landau-Lifshitz-Gilbert equation : Equation différentielle décrivant le mouvement de précession de l'aimantation M dans un solide. Il s'agit d'une modification de T.L. Gilbert (1955) à l'équation de Lev Landau et Evgeny Lifshitz (1935).

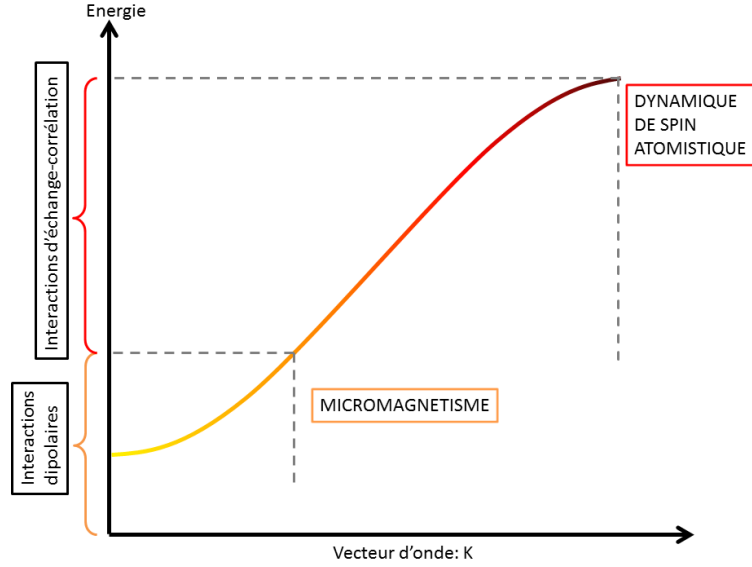


FIGURE 1.2 – Spectre d’excitations magnétiques d’un système magnétique usuel. L’échange interatomique domine à courte longueur d’onde (grand vecteur d’onde) tandis que l’interaction dipolaire prédomine à grande longueur d’onde. On peut ainsi identifier la gamme d’énergie et le domaine des longueurs d’onde à laquelle s’adresse le micromagnétisme et la dynamique de spin atomique.

défi à modéliser. En effet, il paraît difficile de traiter au sein d’une seule théorie tous ces magnons. C’est pourquoi, en pratique, il est nécessaire de mettre en œuvre des modélisations multi-échelles ayant chacune des longueurs d’échelles bien distinctes. En mécanique classique, on compte trois différentes échelles de temps qui sont, en partant de la plus grande, les méthodes statistiques, le micromagnétisme et la dynamique de spin atomique(DSA).

1.2.1 Les méthodes Statistiques : Monte Carlo

Les méthodes statistiques initialement connues sous le nom de Metropolis MonteCarlo, (MC) ont été intensivement utilisées pour obtenir les propriétés d’équilibre d’un système physique, en contact avec un bain thermique extérieur[33]. Le principe de base consiste à tester différentes configurations de spins que l’on va rejeter où accepter selon leur poids dans la statistique de Boltzmann. En magnétisme, la méthode Métropolis a permis d’étudier la relaxation thermique non-arrhenienne associée à une collection de moments magnétiques[34]. La dynamique magnétique du système n’est pas considérée avec une telle méthode. Cette dernière accepte une configuration d’aimantation qui minimise l’énergie mais ne décrit pas la précession de chacun

des spins. Les méthodes MC doivent par conséquent se limiter à des études à températures élevées où à fort amortissement. Pour pallier ce problème de dynamique, d'autres méthodes ont été proposées comme la méthode Monte Carlo quantifiée en temps (TQMC)[35, 36], la méthode MC cinétique connue également sous le nom de la méthode Charap[37] et plus récemment le couplage entre une dynamique de Langevin et une dynamique de MC [38]. Ces trois méthodes ont des caractéristiques différentes notamment sur la prise en compte ou non des modes de renversement dynamique mais permettent toutes de prédire les relaxations thermiques sur des échelles de temps allant jusqu'à l'année. De telles simulations sont atteintes en raison de la présence d'une exponentielle dans la loi Néel-Brown qui régit le renversement magnétique.

1.2.2 Micromagnétisme

Un processus de désaimantation peut être considéré comme une succession d'états stationnaires. Les temps de mesure usuels de quelques millisecondes sont supposés suffisamment importants pour ne pas tenir compte des effets rapides de la dynamique (typiquement à l'échelle pico et nanosecondes). La théorie du micromagnétisme est par essence une théorie conçue pour décrire les milieux ferro- et antiferromagnétiques continus. A l'échelle micromagnétique, l'aimantation est modélisée par un champ de vecteurs et est sujette à minimiser une énergie libre fonctionnelle. Cette théorie des milieux continus, qui a vu le jour avec W.F. Brown[39], considère qu'au sein des matériaux ferromagnétiques existe une distribution de mini-aimants permanents dont l'aimantation $\vec{M}(\vec{r}, t)$ est assujettie à suivre une équation d'évolution spatio-temporelle. Cette théorie va de pair avec les observations physiques d'imagerie de domaines magnétiques qui rendent compte de la structure magnétique d'un échantillon[40]. Elle passe sous silence les détails atomiques à l'origine de l'ordre magnétique mais permet de décrire précisément le magnétisme à l'échelle des domaines et des parois de domaines magnétiques. L'existence de l'aimantation spontanée constitue une des hypothèses fondamentales du micromagnétisme. Elle est justifiée par le fait qu'à l'échelle atomique, les moments magnétiques interagissent avec leur environnement local manifestant ainsi d'un ordre magnétique spontané. Bien que son orientation puisse varier, le vecteur aimantation est un vecteur à module constant $|\vec{M}| = M_s$ où M_s est l'aimantation à saturation du matériau.

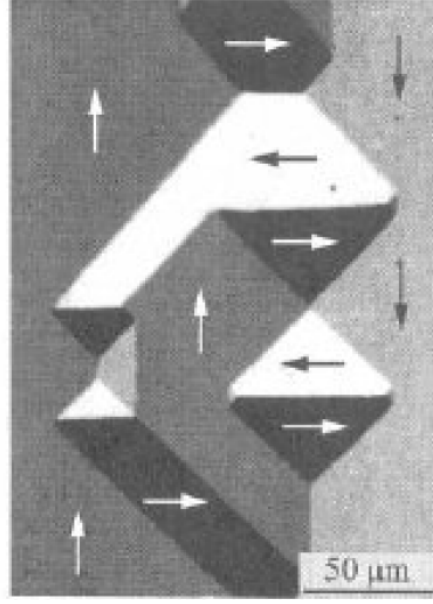


FIGURE 1.3 – Domaines dans un matériau à anisotropie cubique

L'équation de LLG s'écrit :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff} + \frac{\alpha}{|\vec{M}|} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \quad (1.6)$$

où γ est le facteur gyromagnétique et α le paramètre d'amortissement du système. Dans cette équation le premier terme décrit la précession du vecteur aimantation autour de son induction effective \vec{B}_{eff} qui ici regroupe des termes internes dépendant de l'aimantation. Le second terme décrit l'amortissement de cette précession dû aux échanges d'énergies électron-magnon et magnon-phonon. L'aimantation micromagnétique est obtenue en faisant une moyenne sur un certain volume souvent caractéristique des matériaux simulés. Ce volume moyen est appelé macrospin. La taille de ce dernier est représentative des magnons capturés par le modèle. Bien qu'il soit facile de capturer les magnons dont la longueur d'onde est supérieure à la taille du macrospin, la théorie du micromagnétisme est inadaptée pour décrire ceux dont la longueur d'onde est inférieure. En effet, l'amplitude de l'aimantation de ce même macrospin reste constante au cours de son évolution temporelle. Par conséquent, les mécanismes qui engendrent les excitations et les de-excitations de ces magnons à courtes longueurs d'onde, ne peuvent pas être décrits par cette théorie. L'application de la théorie du micromagnétisme est donc limitée à des systèmes pour lesquels les grandeurs thermodynamiques comme l'aimantation, les champs internes ou encore

1.2. APPROCHE CLASSIQUE

l'énergie, varient faiblement avec la position.

La configuration d'aimantation est donnée en minimisant l'énergie totale avec la restriction $|\vec{M}|/M_s = 1$. Tout comme dans une expérience, le minimum trouvé est normalement un minimum local de l'énergie dépendant des conditions initiales choisies. A ses débuts, le micromagnétisme était une théorie analytique de la dynamique de l'aimantation. Avec le développement rapide des ordinateurs, les approches numériques se sont succédées. Pour cela, l'échantillon doit être discrétisé en postulant une aimantation constante au sein de chaque élément de volume défini par une longueur Δ . Cette longueur de discrétisation Δ est extraite de deux quantités physiques nommées la largeur de parois et la longueur d'échange. Elles sont respectivement définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = \sqrt{\frac{A}{K}} \\ l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\mu_b M_s^2}} \end{array} \right.$$

où A désigne la constante d'échange, K la constante d'anisotropie et M_s l'aimantation à saturation. Dans le but de décrire correctement la paroi de domaine, la longueur de discrétisation Δ doit être inférieure à ces deux longueurs tout en incluant assez d'atomes pour satisfaire l'approximation de la continuité. Dans la littérature, on trouve deux méthodes de discrétisation, la méthode des différences finies et la méthode des éléments finis. A présent, il existe de nombreux logiciels dédiés aux simulations micromagnétiques (OOMMF⁸, Magpar⁹, FastMag[41], MicroMagnum¹⁰, μ Mag¹¹...). Récemment le micromagnétisme s'est ouvert à de nouvelles problématiques comme l'injection du courant polarisé en spin[42, 43] et les effets thermiques[44]. Cette dernière thématique est encore en pleine discussion aujourd'hui avec l'apparition de la dynamique ultra-rapide de l'aimantation[45]. Le contrôle de la température dans un modèle micromagnétique entraîne des modifications de l'équation de LLG comme par exemple l'ajout d'un amortissement longitudinal[46] ou d'une équation d'avancée temporelle sur l'amortissement menant à un bruit corrélé[47].

8. <http://math.nist.gov/oommf>

9. <http://magpar.net>

10. <http://micromagnum-tis.informatik.uni-hamburg.de>

11. <http://www.ctcms.nist.gov>

1.2.3 Modèle atomique de la dynamique d'aimantation

Dans une approche atomique locale, l'aimantation est ramenée au site atomique de sorte qu'elle ne dépend que des orientations relatives et de la nature des atomes. Aujourd'hui, la plupart des études sont menées par Dynamique Moléculaire(DM). Pour cela, l'évolution d'un système atomique à température finie est modélisée en intégrant, à partir d'un état initial, les équations du mouvement de particules classiques interagissant via un certain potentiel inter-atomique. Une telle approche se destine également à l'étude de la dynamique d'aimantation de matériaux dont la composition chimique ou l'ordre magnétique est très complexe (alliages [48], antiferromagnétisme [49], verres de spin [50], ...).

La dynamique de spin classique

Les simulations de dynamique de spin atomique sont devenues des outils très utiles pour étudier l'évolution temporelle de la dynamique d'aimantation[51]. Les moments magnétiques sont distribués sur des sites atomiques dont la position est fixe dans le temps. L'évolution temporelle des moments magnétiques obéit à la dynamique de LLG. L'Hamiltonien du système n'est constitué que de termes d'interactions entre moments magnétiques dépendant uniquement de la distance entre les sites. Le réseau sous-jacent est par conséquent gelé. Cette hypothèse écarte tout couplage spin-réseau qui pourrait mener à une magnéto-élasticité. Dans ces simulations, le spin est décorrélé de son support matériel. Le domaine de validité de cette approche se limite donc aux matériaux peu magnétostrictifs, à faible température, sans transition de phase et où les excitations magnétiques ne se couplent pas aux excitations mécaniques. Les concepts et la mise en œuvre de ces simulations seront abordés dans le chapitre suivant.

Le domaine d'application de la DSA est très étendu. Une dynamique multi-échelles qui voudrait passer de la structure électronique à l'échelle micromagnétique se doit d'utiliser cette approche comme relais. Cette méthode a été menée à bien par Atxitia *et al*[52] pour obtenir la dépendance en température de la constante d'échange $A(T)$ nécessaire pour une simulation micromagnétique à température finie. Pour cela, des calculs *ab initio* ont servi de référence pour la paramétrisation d'une DSA dont le rôle était d'évaluer la dépendance en température du $M_s(T)$, de l'anisotropie et de la susceptibilité transverse et longitudinale nécessaire à la résolu-

tion de l'équation de LLB¹²[53]. Cette méthode a d'ailleurs été mise en application pour retrouver le comportement magnétique d'un FePt ($T_c, M_z(T)$) soumis à un pulse laser[54].

La dynamique de spin atomique est un outil indispensable pour simuler les retournements rapides d'aimantation liés aux effets thermiques dans l'étude du superparamagnétisme. Nowak *et al*[55] ont étudié le taux de retournement de l'aimantation en température au delà de la théorie de Brown sur le superparamagnétisme[39]. Pour cela, ils ont utilisé une DSA avec un Hamiltonien constitué d'un échange isotrope, d'une anisotropie uniaxe et d'un terme dipolaire. Tous ces termes ont été paramétrés pour simuler des nanoparticules de FePt. Rohart *et al*[56] ont procédé de même avec des nanoplots de Cobalt. Ils ont mis en évidence les limites du modèle de Brown et ainsi pointé du doigt le rôle des ondes de spin thermiquement activées sur le taux de renversement. Néanmoins, ils ont constaté que leur modèle ne reproduisait que partiellement la courbe expérimentale de l'énergie d'activation en fonction du nombre d'atomes du nanoplots. Cette divergence soulève la difficulté de la paramétrisation de l'anisotropie. Le modèle uniaxe utilisé dans ce papier est sans doute insuffisant.

Barker *et al*[57] ont mis en compétition une dynamique de spin atomique et une méthode analytique de résolution de l'équation de LLB [58] pour étudier les modes de renversements de l'aimantation d'un FePt autour de la température de Curie. Le matériau a été soumis à un champ magnétique externe. Ils ont observé un comportement similaire des temps caractéristiques de renversement sur toute la gamme de températures considérée englobant la T_c .

Hellsvik *et al*[59] ont réalisé des simulations pour décrire la dynamique de semiconducteurs magnétiques dilués (DMS¹³) en fonction du taux de As. Le DMS étudié était de composition 5% Mn dopé GaAs. Skubic *et al*[50] se sont intéressés au verre de spin Cu-Mn et au rôle du paramètre d'amortissement sur la fonction d'autocorrelation magnétique.

La dynamique moléculaire appliquée aux matériaux magnétiques

Le traitement des processus dynamiques dans un problème à N corps à une température finie requiert de prendre en compte la totalité des états électroniques excités limitant ainsi l'efficacité des calculs *ab initio*. La dynamique moléculaire permet

12. équation de Landau-Lifshitz-Bloch : équivalent de LLG mais avec un terme d'amortissement longitudinale en plus nécessaire à la simulation de système à hautes températures

13. Diluted Magnetic System

1.2. APPROCHE CLASSIQUE

d'accéder à des échelles spatio-temporelles grandes puisque le coût calculatoire est bien plus faible. Des simulations de l'ordre du million d'atomes sont aujourd'hui réalisées pendant plusieurs nanosecondes [60]. En effet, la simulation de la dynamique de formation et migration de défauts, de dislocations, de domaines magnétiques, de parois de domaines, de transformations de phases, de fractures, de plasticité et de collisions nécessite de contenir un grand nombre d'atomes. Une simulation se doit d'atteindre différentes configurations métastables (où points selles) et donc par conséquent plusieurs états excités du système. Un tel système doit également tenir compte des échanges d'énergie dus aux interactions entre phonons et magnons. Pour cela, La DM est sans doute l'outil le plus adapté. Sa réussite passe par la construction minutieuse du potentiel inter-atomique qui détermine les énergies et les forces du système. La forme fonctionnelle de ce potentiel est adaptée en fonction du comportement physique du matériau.

Les physiciens ont dû mettre au point des potentiels inter-atomiques semi-empiriques, ajustés sur une liste de propriétés obtenues, soit à partir de l'expérience, soit à partir des calculs de premiers principes. Historiquement, les physiciens ont mis au point des potentiels de paires qui décrivaient relativement bien les interactions répulsives et attractives entre les atomes. Ce type de potentiels échoue pour restituer les constantes élastiques des métaux. Les physiciens ont donc imaginé d'autres potentiels comme les potentiels à N corps empiriques. L'idée est de rajouter aux termes répulsifs un terme de liaison comme étant une fonction de la densité électronique effective. Ce formalisme relié à l'approximation du second moment de la théorie de la liaison forte est connue sous le nom de "Embedded Atom Method"(EAM) ou encore la méthode de Finnis-Sinclair [11, 61, 62]. Pour les métaux de transition, le magnétisme n'intervient que de manière indirecte à travers la paramétrisation des constantes élastiques, du paramètre de maille, des enthalpies de formation,... En effet, à cause de l'approximation sans spin de la densité électronique, sans modification, un tel modèle effectif ne peut pas tenir compte de l'ordre magnétique. Ceci est problématique lorsque le magnétisme est à l'origine de la stabilité de la structure atomique, comme dans les alliages de Fer[63, 64]. Les ondes de spin sont primordiales dans la dynamique de tels systèmes. Le fort couplage entre les moments magnétiques des atomes voisins, dû à l'interaction d'échange entre leurs électrons partagés, représentent un vrai défi à modéliser. Incorporer le magnétisme au sein d'un potentiel interatomique est toujours un sujet de discussion[65].

Plus récemment, Dudarev *et al* (DD)[66] ainsi qu' Ackland[67] ont mis au point

des potentiels permettant d'inclure des effets magnétiques dédiés aux métaux de transitions 3d. Pour cela, en plus de la contribution usuelle du terme de liaison de la méthode EAM, leurs potentiels prennent en compte explicitement la structure magnétique locale de l'atome et la relie à sa densité électronique locale effective. Ainsi, une contribution magnétique est intégrée dans l'énergie à l'origine de la configuration atomique locale. Ma *et al*[63] ont procédé à des calculs de dynamique moléculaire basés sur le potentiel DD pour analyser la transformation magnétique/non-magnétique d'un $\alpha - Fe$ sous pression et à température nulle. Derlet *et al*[68] ont exploré la structure et la mobilité de clusters atomiques interstitiels et montré que la distribution spatiale des moments magnétiques autour d'un cluster est bien corrélée à la distribution de la pression hydrostatique. Ils ont également montré l'implication du magnétisme dans les effets "cascades" qui ont lieu lors de dommages sous irradiation.

Pour conclure, à ce jour, les meilleurs potentiels interatomiques magnétiques traitent d'un magnétisme colinéaire à température nulle. Les effets de température ne sont pas pris en compte par un tel modèle car les phonons ne peuvent pas être tenus comme seuls responsables de la totalité des états excités d'un matériau magnétique. Les excitations des magnons et leur interactions avec les phonons doivent être considérées.

Le dynamique moléculaire magnétique (DMM)

Le challenge qui consiste à prendre en compte les interactions entre les magnons et les phonons requiert de considérer la direction du spin. Ce degré de liberté supplémentaire n'est pas rajouté pour complexifier inutilement le problème, il est tout simplement obligatoire. En vertu du théorème de Bohr-von Leeuwen, un modèle classique de DM de particules chargées plongées dans un potentiel vecteur ne peut pas restituer une aimantation spontanée sans ajouter un moment magnétique explicite. Les modèles atomiques cités précédemment, sont fondés sur un potentiel magnétique qui ne tient pas compte de la direction des moments magnétiques. De ce fait, ils sont incapables de capturer tous les vecteurs d'ondes magnétiques propagatifs nécessaires au calcul des forces interatomiques.

Kadau *et al*[69] ont mis en œuvre une combinaison d'une DM et d'une méthode MC pour explorer la stabilité de phases du $FeNi$. Pour cela, ils ont considéré un Hamiltonien classique constitué d'un potentiel de Lennard-Jones et d'un terme d'échange de type Ising. Le réseau est ainsi simulé par une DM et les excitations

thermiques du spin par une approche MC. L'effet invar¹⁴ et l'ordre antiferromagnétique ont été correctement simulés confirmant ainsi l'effet significatif du spin et de son orientation, sur la stabilité du réseau, ainsi que sur les propriétés élastiques du matériau. En considérant un modèle d'Ising, ils se sont privés de l'excitation des ondes de spin et ce malgré la prise en compte d'un échange magnétique dépendant de la distance interatomique. La dynamique complète avec un couplage spin-réseau ne peut d'ailleurs pas être simulée par une méthode Monte-Carlo.

Les premières tentatives de couplage entre réseau et magnétisme sont apparues dans le domaine de la ferrohydrodynamique ou le magnétisme des nanoparticules magnétiques en suspension joue un rôle majeur dans l'évolution du fluide. L'aimantation intervient dans l'équation d'état du fluide, mais n'est pas autorisée à varier temporellement. Le couplage complet entre DM et DSA est théorisé pour la première fois à l'échelle atomique par Omelyan *et al*[70, 71] pour modéliser un liquide de spins. Dans cette approche, le spin et le réseau sont traités au même niveau. Les habituelles 6N équations sur la position et l'impulsion sont augmentées de 3N nouvelles équations de précession pour le spin. L'hamiltonien du système est constitué de termes mécaniques (potentiel et cinétique) et d'un terme magnétique de type Heisenberg. Le couplage entre réseau et spins est réalisé par l'intermédiaire d'une fonction d'échange, rendue dépendante des distances entre les atomes. Ce terme est par conséquent à l'origine d'une nouvelle force, capable d'induire un déplacement des atomes en fonction de la direction des moments des spins voisins. Les ondes de spins sont totalement prises en compte puisque les spins sont assujettis à suivre une équation de précession autour d'un champ effectif, extrait de l'Hamiltonien d'Heisenberg. Les phonons sont aussi bien décrits par le potentiel interatomique. Le couplage phonon-magnon apparaît à travers la dépendance radiale de l'échange magnétique.

La mise en œuvre numérique de cette approche et son application à l'étude d'un matériau magnétique d'intérêt, a été faite très récemment par Ma *et al*[72]. Pour simuler la dynamique d'un *Fe* ferromagnétique, ils ont considéré un Hamiltonien constitué d'un potentiel interatomique traitant un magnétisme collinéaire à 0K (potentiel DD) et un terme d'échange magnétique de type Heisenberg. La dépendance radiale de la fonction d'échange a été ajustée sur des calculs *ab initio* fournissant les valeurs de cette constante d'échange jusqu'au 10ème voisin. La courbe d'aimantation en température du Fer fcc simulée par cette méthode prédit une température de

14. L'invar est alliage de Fe(64%) et Ni(36%) dont la principale propriété est d'avoir un coefficient de dilatation très faible due à une forte magnétostriction

Curie en accord avec l'expérience. Ma *et al*[73] se sont ensuite intéressés aux couches minces de Fe et tout particulièrement à leurs propriétés magnétiques fonction de la température, de leur épaisseurs et des surfaces cristallographiques. Les effets d'ondes de spin se sont montrés significatifs à haute température. La décroissance de l'aimantation en fonction de la température dépend de l'épaisseur du réseau, plus il est épais plus la T_c est grande. Les fonctions d'autocorrelation des spins de surface et de volume ont été trouvées différentes. L'aimantation à la surface a été trouvée supérieure à basse température alors que la tendance s'inverse à haute température. Ma *et al* ont également procédé à une implémentation parallèle de l'algorithme de Suzuki-Trotter nécessitant un découpage bien particulier de l'ensemble des N spins[74]. Bien que le modèle présente peu de défauts notoires, on peut tout de même s'interroger sur le domaine de validité de sa paramétrisation. Que ce soit le fer ou ses voisins 3d, ils ont tous pour propriété d'être des anisotropes magnétiques. Un Hamiltonien de type Heisenberg est intrinsèquement isotrope. L'exemple le plus frappant est son incapacité à former des domaines et des parois magnétiques. De même, si la DMM prétend faire ressortir le caractère magnétostrictif des matériaux, un modèle isotrope se révèle être très réducteur. En effet, il est bien connu qu'un métal possède plusieurs constantes de magnétostiction dépendantes de la direction dans lequel le champ magnétique est appliqué[75, 76]. De même, appliquer une contrainte mécanique avec un modèle isotrope engendre une onde de spin équivalente quelque soit l'orientation de la contrainte appliquée.

Ma *et al*[77] ont dernièrement étendu leur modèle de DMM pour y incorporer les effets de la température électronique sur les transferts de chaleur. Les interactions avec les excitations électroniques sont décrites au travers d'une nouvelle équation de diffusion de la chaleur électronique. A l'aide de ce modèle, ils ont étudié la propagation d'une onde de compression au sein du matériau et suivi au cours du temps les trois températures (réseau, spin et électronique). En suivant la propagation spatiale et temporelle de cette onde, ils ont montré l'importance de l'interaction entre les électrons, le réseau et le spin puisque le taux d'atténuation est supérieur à la même simulation en DM qui ne tient compte que des phonons.

Pour conclure, bien que différentes, toutes ces échelles sont complémentaires. Dans la démarche d'une simulation multi-échelle, l'échelle quantique sert de référence à l'échelle atomique pour obtenir le moment magnétique par atome. L'étude d'un système de N particules classiques à l'échelle atomique représente la description interne d'un domaine magnétique servant de base à une théorie micromagnétique.

1.2. APPROCHE CLASSIQUE

La figure (1.4) résume ces considérations. Durant cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'échelle intermédiaire et tout particulièrement à la modélisation des propriétés magnétiques du hcp-Co à l'échelle atomique. Pour cela, nous avons mis en œuvre une dynamique moléculaire magnétique avec un Hamiltonien de Heisenberg étendu anisotrope capable de rendre compte du couplage magnétoélastique du matériau.

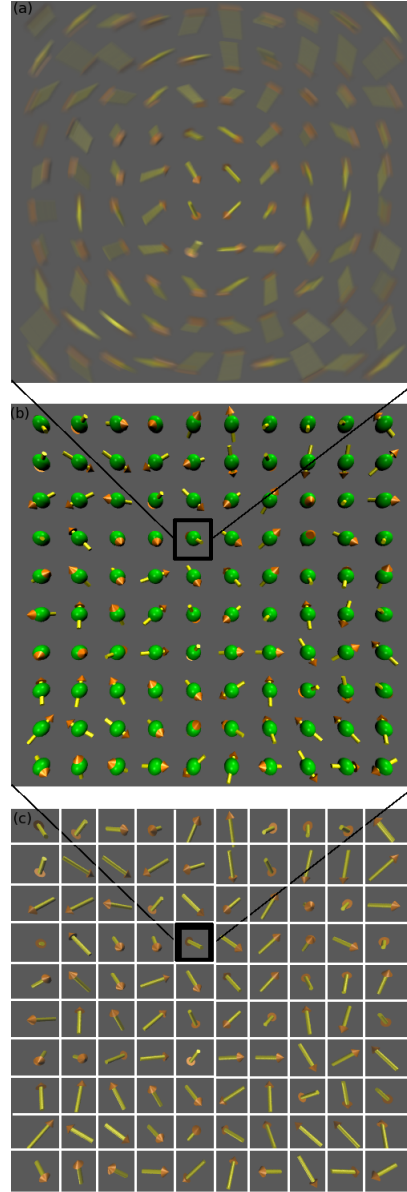


FIGURE 1.4 – Les différentes échelles de la dynamique de l'aimantation : Le niveau électronique (en haut), l'échelle atomique (au milieu) et le micromagnétisme (en bas). Au niveau électronique, les flèches représentent la direction locale de la densité électronique l'aimantation. Cette dernière est maximale au centre de l'atome. Au niveau atomique, on fait l'hypothèse que chaque atome porte un unique moment magnétique comme étant la résultante de la densité électronique sur le volume englobant l'atome. Il s'agit donc d'une représentation discrète de l'aimantation. A l'échelle micromagnétique, le matériau est décomposé en domaines magnétiques à l'intérieur duquel l'aimantation est supposée uniforme. On parle de théorie des milieux continus car le volume représentatif est constitué par un nombre suffisant d'atomes ou molécules pour donner un sens au fait d'associer à ce volume des propriétés macroscopiques.

Chapitre 2

La Dynamique de Spin Atomique dans un système microcanonique (N,V,U)

La Dynamique de Spin Atomique (DSA) a vu le jour à la fin des années 1990. Bien que la méthodologie ait été présentée par plusieurs groupes [70, 78, 79], l'application de cette méthode à l'étude de systèmes réels fut limitée par la complexité et le coût calculatoire de telles simulations. L'actuelle course à l'augmentation des puissances de calculs associée à une miniaturisation des matériaux permet de surmonter de plus en plus ces limitations. A l'heure actuelle, il est tout à fait possible d'envisager l'étude de certains matériaux par cette approche atomique de la dynamique d'aimantation comme par exemple pour simuler des nanomatériaux à hautes températures (jusqu'à la T_c ¹) où les courtes longueurs d'ondes de spins dominant [80]. L'une des nouveautés est de considérer cette dynamique de spin non pas de manière classique mais semi-classique. En effet, il est possible de profiter des avancées récentes en dynamique *ab initio* de l'aimantation [76, 81] pour extraire l'échange et l'anisotropie magnétique par exemple. Il s'agit là d'une dynamique multi-échelle. Ce chapitre a pour but de donner une présentation détaillée de la mise en œuvre d'une dynamique de spin à l'échelle atomique. La première partie est consacrée à établir l'équation de Landau-Lifshitz à l'aide de l'hypothèse d'un spin classique. Dans la seconde partie, nous

1. La température de curie où point de curie (T_c) est la température à laquelle le matériau passe d'un état ferromagnétique à paramagnétique. Il perd ainsi son aimantation spontanée et se trouve ainsi dans un état magnétique désordonné.

nous attardons sur le schéma numérique permettant d'intégrer cette dernière sur de longs temps de simulation. Après quelques résultats usuels de dynamique de spin à systèmes fermés, nous constatons la nécessité d'ouvrir le système dans le but de l'amortir.

2.1 Définition classique du moment atomique de spin

L'expérience de Stern et Gerlach en 1922 a démontré l'existence du spin de l'électron. On sait que les propriétés magnétiques des matériaux sont entièrement dues au mouvement des orbitales électroniques ainsi qu'à leur spin. La dynamique de ces électrons est rigoureusement décrite par la mécanique quantique relativiste. D'après cette théorie, la projection du spin le long d'un axe de mesure ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. On dit que le spin est quantifié. Ce dernier est un multiple demi-entier de la constante de Planck réduite.

Le moment angulaire des électrons est bien décrit par leur mouvement autour de l'atome mais leur spin n'a pas d'analogue classique. Le spin a d'abord été interprété par Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck en 1925 comme étant un moment cinétique intrinsèque dû à une rotation de la particule sur elle-même[82]. Cette vision classique d'une rotation propre de la particule est en fait trop restrictive. Si la particule est ponctuelle, la notion de rotation propre autour de son axe est dénuée de sens physique. Si à l'inverse la particule n'est pas ponctuelle, alors la notion possède un sens mais la vitesse à l'équateur de la boule est supérieure à la vitesse de la lumière qui pour l'instant est considérée comme la vitesse ultime². Bohr et Van Leeuwen ont montré qu'il était impossible d'obtenir un état ferromagnétique spontané dans une théorie électronique classique[83] sans rajouter un degré de liberté supplémentaire. En toute rigueur un spin classique est un opérateur dont la valeur propre est infiniment grande ($S = \infty$).

Un modèle de dynamique de spin atomique est basé contrairement aux approches quantiques utilisant une description itinérante de l'électron, sur une image de spin localisé. On peut définir un opérateur de densité vectorielle de spin comme une fonction de l'espace \vec{r} et du temps t ,

$$\hat{\sigma}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \hat{\Phi}_s^*(\vec{r}, t) \sigma \hat{\Phi}_{s'}(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

2. Postulat de la théorie de la relativité restreinte énoncée par Albert Einstein en 1905

2.1. DÉFINITION CLASSIQUE DU MOMENT ATOMIQUE DE SPIN

où $\sigma = \{\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z\}$ sont les matrices de Pauli et $\hat{\Phi}_s$ sont les s éléments de l'opérateur de champ spinoriel [9, 84]. La densité vectorielle de spin s'écrit comme une somme sur tous les états de $\hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}, t)$.

$$\sigma(\vec{r}, \mathbf{t}) = \langle \hat{\sigma}(\vec{r}, \mathbf{t}) \rangle = \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{n}(\vec{r}, \mathbf{t}) \sigma) \quad (2.2)$$

où la matrice de densité de spin est :

$$n_{ss'} = |\Phi_s^* \rangle \langle \Phi_{s'}| \quad (2.3)$$

Pour définir un moment magnétique local, le volume total V du système est divisé en multiples cellules disjointes V_i vérifiant :

$$V = \cup V_i \text{ et } V_i \cap V_j = 0 \text{ pour } i \neq j \quad (2.4)$$

De cette manière est formé un ensemble d'éléments de volume V_i dont l'opérateur moment magnétique de spin est donné par :

$$\hat{\vec{S}}_i = -g\mu_B \int_{V_i} \hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (2.5)$$

où g est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr. D'après le théorème d'Erhenfest, c'est à dire en sommant sur tous les états du volume V_i , le moment magnétique localisé est défini comme :

$$\vec{S}_i = \langle \hat{\vec{S}}_i \rangle = -\frac{g\mu_B}{2} \text{Tr}(\vec{\sigma} \int_{V_i} n(\vec{r}, t) d^3r) \quad (2.6)$$

avec pour règles de commutations :

$$[\hat{S}_{i\alpha}, \hat{S}_{i\beta}] = -ig\mu_B \delta_{ij} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_{i\gamma} \quad (2.7)$$

où $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est un tenseur antisymétrique. A partir d'une approche quantique, on vient de définir un moment magnétique local classique représentant la résultante d'une somme sur un certain volume V_i d'un grand nombre de spins électroniques. Dans une approche atomique, il est tout à fait possible de faire porter ce moment magnétique par l'atome qui se trouve être représenté par un point matériel au sein de ce volume V_i (voir figure 2.1). En réalité, il ne s'agit pas du moment magnétique de l'atome mais de celui du volume V_i englobant l'atome. Le contour du volume s'adapte pour

2.2. L'ÉQUATION D'ÉVOLUTION DU SPIN : LANDAU-LIFSHITZ.

qu'il contienne un nombre constant de particules.

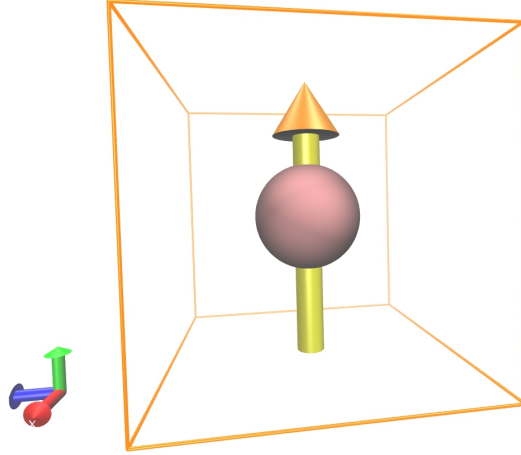


FIGURE 2.1 – Schéma d'un moment magnétique classique et atomique. Le vecteur représente la résultante de toute la collection de spins électroniques présents dans le volume V représenté par la boîte orange.

2.2 L'équation d'évolution du spin : Landau-Lifshitz.

La dynamique atomique d'aimantation suit au cours du temps une collection de spins atomiques en interaction. Ces spins obéissent donc à une équation d'évolution temporelle que nous allons dériver de l'approche quantique présentée à la section précédente.

Considérons tout d'abord un unique moment magnétique (\vec{S}) en interaction avec un champ extérieur uniforme et constant. L'Hamiltonien du système s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = -\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.8)$$

où \vec{B} est l'induction magnétique extérieur. D'après l'équation de Schrodinger, l'équa-

2.2. L'ÉQUATION D'ÉVOLUTION DU SPIN : LANDAU-LIFSHITZ.

tion d'évolution temporelle sur le moment magnétique s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{\vec{S}}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \hat{\vec{S}}] \\
 &= -\frac{i}{\hbar}[-\hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}, \hat{\vec{S}}] \\
 &= -\frac{i}{\hbar}[-(\hat{S}_x B_x + \hat{S}_y B_y + \hat{S}_z B_z), \hat{\vec{S}}]
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Or d'après les règles de commutations (2.7), le système d'équation prend la forme :

$$\begin{cases}
 \frac{d\hat{S}_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (B_y [\hat{S}_y, \hat{S}_x] + B_z [\hat{S}_z, \hat{S}_x]) = \frac{g\mu_B}{\hbar} (B_y \hat{S}_z - B_z \hat{S}_y) \\
 \frac{d\hat{S}_y}{dt} = \frac{i}{\hbar} (B_x [\hat{S}_x, \hat{S}_y] + B_z [\hat{S}_z, \hat{S}_y]) = \frac{g\mu_B}{\hbar} (-B_x \hat{S}_z + B_z \hat{S}_x) \\
 \frac{d\hat{S}_z}{dt} = \frac{i}{\hbar} (B_x [\hat{S}_x, \hat{S}_z] + B_y [\hat{S}_y, \hat{S}_z]) = \frac{g\mu_B}{\hbar} (B_x \hat{S}_y - B_y \hat{S}_x)
 \end{cases}$$

d'où

$$\frac{d\hat{\vec{S}}}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{B} \times \hat{\vec{S}} \tag{2.10}$$

Sommons cette équation sur le volume i , on a ainsi :

$$\frac{d \langle \hat{\vec{S}}_i \rangle}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \langle \vec{B} \times \vec{S}_i \rangle$$

D'après le théorème d'Erhenfest, le vecteur moment magnétique classique pour un système soumis à un champ magnétique uniforme où $\langle \vec{B} \rangle = \vec{B}$, a pour équation d'évolution

$$\frac{d \langle \vec{S}_i \rangle}{dt} = \gamma \vec{B} \times \langle \vec{S}_i \rangle \tag{2.11}$$

où $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ désigne le facteur gyromagnétique. Il s'agit de l'équation de précession du spin connue sous le nom d'équation de précession de Larmor avec $\vec{\omega} = \gamma \vec{B}$ [85] (voir schéma 2.2) : En posant,

$$\vec{s}_i = \frac{\vec{S}_i}{|\vec{S}_i|}$$

un vecteur sans dimension, on arrive naturellement à l'aide de 2.11 à l'équation de précession du spin atomique :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{s}_i \tag{2.12}$$

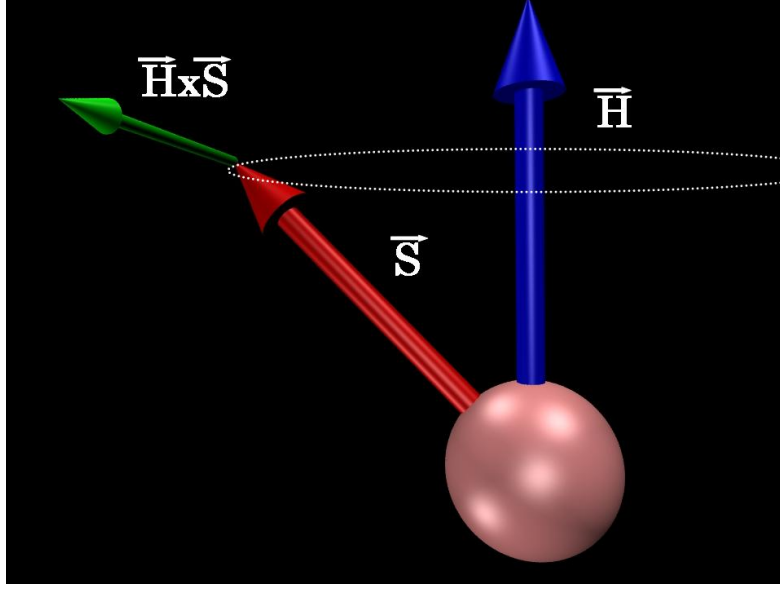


FIGURE 2.2 – Precession d'un moment magnétique \vec{s} (rouge) dans un champ \vec{H} (A/m) (vert). Le sens de rotation est donnée par la flèche verte.

En pratique, les spins ne sont pas soumis à un unique champ magnétique uniforme. Ils évoluent tous dans un champ magnétique local dépendant de l'environnement magnétique dans lequel ils se trouvent. Le modèle d'Heisenberg en est le parfait exemple. L'énergie magnétique d'un spin est obtenue en tenant compte de la valeur des spins de ses voisins. L'Hamiltonien de Heisenberg s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \sum_i^N g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{s}_i \\ &= \sum_i^N \underbrace{\left(\frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \vec{s}_j - g\mu_B \vec{B} \right)}_{\vec{B}_{eff}(\vec{s}_j)} \cdot \vec{s}_i \end{aligned} \quad (2.13)$$

où J_{ij} est la constante d'échange. Dans ce cas, le champ magnétique effectif autour duquel est censé précesser le spin est lui même une fonction des autres spin. L'équation (2.11) reste valable dans la mesure où le champ effectif ne dépend que des spin des autres sites. Dans le cas où l'Hamiltonien est une fonction quadratique du spin i , il faudrait veiller à ne pas dériver de cette manière l'équation de précession du spin puisque $\langle \vec{B}(\vec{s}_i) \times \vec{s}_i \rangle \neq \langle \vec{B}(\vec{s}_i) \rangle \times \langle \vec{s}_i \rangle$.

Pour conclure, on définit l'équation classique de précession d'un spin atomique

comme :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \left(\vec{\omega}_i^{eff} \times \vec{s}_i \right) \quad (2.14)$$

où

$$\vec{\omega}_i^{eff} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{s}_i}$$

La dynamique d'aimantation à l'échelle atomique consiste donc intégrer au cours du temps un système de 3N équations pour suivre le vecteur moment magnétique de chacun des spins du système.

2.3 Analyse des différents intégrateurs.

« Dans la vie, il y a 10 sortes de personnes : ceux qui savent compter en binaire et ceux qui ne savent pas. »

Le système d'équation (2.14) a la propriété d'être un système non-linéaire lorsque $\vec{\omega}_{eff}$ est une fonction arbitraire des spins. Le modèle d'Heisenberg conduit malheureusement à une induction magnétique effective dépendante du spin. En effet, dans le cadre d'une équation linéaire la solution au système d'équation est exactement connue. Ce n'est pas le cas lorsqu'il est non-linéaire. L'intégration numérique d'équations différentielles non-linéaires est un sujet en soi[86, 87].

De telles équations du mouvement sont souvent résolues numériquement en utilisant la méthode des différences finies. La procédure est simple. On utilise le spin et sa dérivée au temps t pour calculer sa valeur au temps d'après $t + \tau$. τ représente le pas d'intégration. La précision de cette méthode est en puissance de τ . On dit d'ailleurs qu'une méthode d'intégration correspond à un algorithme d'ordre n lorsque l'erreur commise est en $\mathcal{O}(\tau^{n+1})$

2.3.1 Décomposition en série de Taylor

La plus simple des méthodes pour résoudre numériquement l'équation (2.14) fait appel à la décomposition en série de Taylor tel que,

$$\vec{s}(t + \tau) = \vec{s}(t) + \frac{d\vec{s}(t)}{dt}\tau + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{s}(t)}{dt^2}\tau^2 + \dots \quad (2.15)$$

Cette série infinie est en pratique tronquée, comme ci-dessus en ordre de $\mathcal{O}(\tau^3)$. La troncature en $\mathcal{O}(\tau^2)$ conduit à la méthode d'Euler[88]. Tronquer à des ordres supé-

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

rieurs suppose une évaluation des dérivées d'ordre n -ième du spin. Bien que possible, la méthode n'est pas utilisée en pratique car cet algorithme n'est pas réversible³ en temps et ne conserve pas le volume de l'espace des phases. Pour terminer, il conduit à une importante dérive énergétique ainsi qu'une non-conservation de la norme du spin. Il faut temporairement renormaliser le spin pour éviter que sa norme ne s'écarte de l'unité et reste sur une sphère.

Le populaire algorithme de Verlet est d'ailleurs basé sur cette décomposition en série de Taylor. Pour l'établir, on considère :

$$\begin{cases} \vec{s}(t + \tau) = \vec{s}(t) + \frac{d\vec{s}(t)}{dt}\tau + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{s}(t)}{dt^2}\tau^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{s}(t)}{dt^3}\tau^3 + \mathcal{O}(\tau^4) \\ \vec{s}(t - \tau) = \vec{s}(t) - \frac{d\vec{s}(t)}{dt}\tau + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{s}(t)}{dt^2}\tau^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{s}(t)}{dt^3}\tau^3 + \mathcal{O}(\tau^4) \end{cases}$$

En ajoutant $\vec{s}(t - \tau)$ à $\vec{s}(t + \tau)$, on obtient l'algorithme de Verlet pour un système magnétique :

$$\vec{s}(t + \tau) = 2\vec{s}(t) - \vec{s}(t - \tau) + \frac{d^2\vec{s}(t)}{dt^2}\tau^2 + \mathcal{O}(\tau^4) \quad (2.16)$$

Les dérivées de premier et troisième ordres s'annulant, l'algorithme de Verlet gagne un ordre de précision par rapport au simple développement de Taylor. En plus d'être réversible en temps, cet algorithme permet de réduire efficacement la dérive énergétique qui devient acceptable avec un petit pas d'intégration.

2.3.2 Les schémas Prédicteurs-Correcteurs

Cette catégorie d'algorithmes décompose une avancée temporelle en deux étapes distinctes. La valeur de $\vec{S}(t + \tau)$ est dans un premier temps approximée par un pas de prédiction et est ensuite ajustée par un autre pas de correction. De tel schémas sont de très versatiles méthodes qui se sont rendues populaires par leur simplicité d'application sur n'importe quel jeu d'équations différentielles. L'importante variété de ces algorithmes nous empêche de les décrire. En réalité, la plupart de ces schémas s'inscrivent dans deux grandes catégories : les méthodes dites à pas unique (méthode de Heun, méthode de Range et Kutta,...) et les méthodes dites à pas multiples (méthodes de Adams-Bashforth, méthodes de Adams-Moulton, BDFS(Backward Differentiation Formulas),...). Dans les méthodes à pas unique, l'avancée temporelle à $t + \tau$ est obtenue à partir de la valeur du spin et de ses dérivées au temps t . C'est le

3. Ce dit d'un algorithme dont les trajectoires sont différentes en remplaçant t en $-t$

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

cas de la méthode de Heun par exemple. Les méthodes de Runge et Kutta mettent en jeu des pas intermédiaires, au temps moitié par exemple, pour augmenter l'ordre de l'algorithme. Les méthodes à pas multiples gagnent en efficacité en se servant des pas antérieurs, $(t - \tau)$ par exemple [78, 51]. Elles obligent cependant à les stocker.

L'exemple le plus simple des schémas prédicteurs-correcteurs est la méthode de Heun. La plupart des algorithmes que l'on vient de présenter utilisent la même méthodologie. Soit :

$$\frac{d\vec{s}_i(t)}{dt} = f(t, d\vec{s}_i(t)) \text{ avec } d\vec{s}_i(t_0) = \vec{s}_0 \quad (2.17)$$

La solution numérique à ce problème par la méthode de Heun consiste à calculer un premier approximant de la valeur de $\vec{s}(t + \tau)$ en se servant de la méthode d'Euler :

$$\tilde{\vec{s}}_i(t + \tau) = \vec{s}_i(t) + \tau f(t, \vec{s}_i(t)) \quad (2.18)$$

Ce premier pas sert de base à un second qui joue le rôle de correcteur.

$$\begin{aligned} \vec{s}_i(t + \tau) &= \vec{s}_i(t) + \frac{\tau}{2} \left(f(t, \vec{s}_i(t)) + f(t, \tilde{\vec{s}}_i(t + \tau)) \right) \\ &= \vec{s}_i(t) + \frac{\tau}{2} \left(\vec{\omega}_i^{eff}(\vec{s}_i(t)) + \vec{\omega}_i^{eff}(\tilde{\vec{s}}_i(t + \tau)) \right) \times \vec{s}_i(t) \\ &\quad + \frac{\tau^2}{2} \left(\vec{\omega}_i^{eff}(\tilde{\vec{s}}_i(t + \tau)) \right) \times \left(\vec{\omega}_i^{eff}(\vec{s}_i(t)) \times \vec{s}_i(t) \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ces schémas prédicteurs-correcteurs et en particulier celui de Heun ne sont normalement pas réversibles en temps, ne préservent pas le volume de l'espace des phases et conduisent à une large déviation de l'énergie malgré les ordres élevés de certains.

2.3.3 Les intégrateurs géométriques ou méthodes de décomposition.

Une intégration géométrique est une intégration numérique d'une équation différentielle qui préserve exactement une ou plusieurs de ses propriétés géométriques. On dit alors que l'intégrateur est symplectique. Beaucoup de ces propriétés sont d'une importance cruciale dans les applications physiques comme la préservation de l'énergie, du moment angulaire, du volume de l'espace des phases, des symétries et de la réversibilité en temps. Ces intégrateurs géométriques utilisent tous la méthode

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

de décomposition (où "Splitting method")[89]. Pour cela le champ de vecteur est divisé en une somme de deux où plusieurs parties dont les évaluations respectives sont plus simples. Pour introduire de tels algorithmes, il est bon de momentanément regarder notre problème d'un point de vue mathématique. On doit résoudre un jeu de $3N$ équations différentielles s'écrivant :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i \quad (2.20)$$

où $\vec{\omega}_i$ désigne la pulsation effective portée par le spin i . Grâce au produit vectoriel, on se ramène à un problème matriciel. On peut réécrire l'équation (2.20) sous la forme :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_i^z & \omega_i^y \\ \omega_i^z & 0 & -\omega_i^x \\ -\omega_i^y & \omega_i^x & 0 \end{pmatrix} \vec{s}_i \quad (2.21)$$

Il est toutefois utile de poser un super-vecteur :

$$\vec{\phi}(t) = \begin{pmatrix} \vec{s}_1(t) \\ \dots \\ \vec{s}_N(t) \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

afin de réécrire le système d'équations plus simplement :

$$\frac{d\vec{\phi}}{dt} = \hat{L}(t)\vec{\phi} \text{ avec } \vec{\phi}(0) = \{\vec{s}_1(0), \dots, \vec{s}_N(0)\} \quad (2.23)$$

où \hat{L} est l'opérateur de Liouville définie comme

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i = \sum_{i=1}^N (\vec{\omega}_i \times \vec{s}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} \quad (2.24)$$

et où $\frac{\partial}{\partial \vec{s}_i}$ s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} = \vec{\nabla}_{\vec{s}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial s_i^x}, \frac{\partial}{\partial s_i^y}, \frac{\partial}{\partial s_i^z} \right\} \quad (2.25)$$

L'équation (2.23) est maintenant une équation différentielle de premier ordre dont la solution est connue lorsque \hat{L} n'est pas une fonction du temps. Dans le cas contraire, c'est l'expansion de Magnus qui nous donnera la solution exacte [87]. Dans tous les

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

cas, l'équation (2.23) admet une solution de la forme :

$$\vec{\phi}(t) = e^{\hat{\Omega}(t)} \vec{\phi}(0) \quad (2.26)$$

avec $\hat{\Omega}(t)$ est définie comme :

$$\Omega(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \Omega_k(t) \quad (2.27)$$

Cette solution est appelée l'expansion de Magnus. Il s'agit en effet d'une série infinie dont les trois premiers termes sont :

$$\begin{cases} \Omega_1(t) = \int_0^t \hat{L}(t_1) dt_1 \\ \Omega_2(t) = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} [\hat{L}(t_1), \hat{L}(t_2)] dt_2 \\ \Omega_3(t) = \frac{1}{6} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} [\hat{L}(t_1), [\hat{L}(t_2), \hat{L}(t_3)]] + [\hat{L}(t_3), [\hat{L}(t_2), \hat{L}(t_1)]] dt_3 \end{cases} \quad (2.28)$$

avec $[A, B] = AB - BA$ le commutateur de A et B.

Il faut différencier le cas où \hat{L} n'est pas une fonction du temps, ni de manière explicite ni de manière implicite. C'est notamment le cas d'une collection de spins en interaction avec un unique champ magnétique uniforme. Dans cette situation, la somme infinie de l'expansion de Magnus se réduit à un unique terme non nul, $\Omega_1(t) = \hat{L}t$. La solution du système devient alors $\vec{\phi}(t) = e^{\hat{L}t} \vec{\phi}(0)$. Néanmoins, dans la plupart des situations physiques à laquelle nous allons nous confronter, \hat{L} est une fonction du temps. C'est le cas par exemple avec l'Hamiltonien d'Heisenberg de la formule (2.13) où la matrice \hat{L} correspondante, dépend du temps de façon implicite à travers les spins. D'après la relation de commutation (2.7) qui établit que le commutateur entre 2 composantes du même spin est non nulle, chacun des termes Ω_k de l'expansion de Magnus (2.28) subsiste. Les intégrales mises en jeu sont d'autant plus complexes que l'indice K est élevé. Pour conclure, bien que la solution exacte existe, elle paraît difficile à mettre en œuvre numériquement. Le problème se résume assez facilement puisqu'il consiste à évaluer l'exponentielle d'une somme d'opérateurs. L'idée des algorithmes de décomposition repose sur le partitionnement de l'exponentielle d'une somme d'opérateurs que l'on ne sait pas évaluer en un produit d'exponentielles d'opérateurs dont on connaît l'évaluation. En effet, l'avancée temporelle du $\vec{\phi}$ au

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

temps $t + \tau$ est donné par :

$$\vec{\phi}(t + \tau) = e^{\tau(\sum_{i=1}^N \hat{L}_i(t))} \vec{\phi}(t) \quad (2.29)$$

D'après Wilcox[90], en analogie avec les résultats de Magnus, l'exponentielle de la somme de deux opérateurs ne commutant pas entre eux s'écrit :

$$\begin{aligned} e^{(A+B)\tau} &= e^{A\tau} e^{B\tau} + \mathcal{O}(\tau^2) \\ &= e^{A\tau} e^{B\tau} e^{\frac{\tau}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \end{aligned} \quad (2.30)$$

La première décomposition en ordre de τ^2 est appelée STD1 et la seconde en τ^3 STD2. Or la plupart du temps, on ne sait pas évaluer $e^{\frac{\tau}{2}[A,B]}$ à cause du commutateur. Par conséquent, il faudrait se limiter à un ordre de τ^2 , ce qui entraînerait une dérive trop importante de l'intégrateur. L'appendice A est consacrée à la démonstration de :

$$e^{(A+B)\tau} = e^{\frac{A}{2}\tau} e^{B\tau} e^{\frac{A}{2}\tau} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (2.31)$$

Cette équation n'est autre que la décomposition de Suzuki-Trotter[91, 92] (STD2). Cette dernière a l'avantage de propager une erreur en ordre de τ^3 et de n'être constituée que de trois opérations. Cet algorithme représente donc le meilleur rapport entre précision et rapidité. Un algorithme d'ordre supérieur peut-être dérivé par une méthode similaire. En ordre de τ^5 , la décomposition (STD4) s'écrit :

$$e^{(A+B)\tau} = \prod_{i=1}^5 e^{\tau \frac{\alpha_i A}{2}} e^{\tau \alpha_i B} e^{\tau \frac{\alpha_i A}{2}} + \mathcal{O}(\tau^5) \quad (2.32)$$

où $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha = 1/(4 - 4^{1/3})$ et $\alpha_3 = 1 - 4\alpha$.

La décomposition (2.31) permet une réécriture de l'exponentielle de la somme des N opérateurs de spins. Ainsi l'équation (2.29) peut s'approximer par :

$$\vec{\phi}(t + \tau) = \left(e^{\tau \frac{\hat{L}_1(t)}{2}} \dots e^{\tau \frac{\hat{L}_{N-1}(t)}{2}} e^{\tau \hat{L}_N(t)} e^{\tau \frac{\hat{L}_{N-1}(t)}{2}} \dots e^{\tau \frac{\hat{L}_1(t)}{2}} \right) \vec{\phi}(t) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (2.33)$$

Dans cet algorithme, les $N - 1$ spins sont évalués en deux étapes, une première fois au temps moitié et une deuxième fois pour compléter jusqu'au temps $t + \tau$. Entre temps, le N-ème spin a été évalué directement au temps $t + \tau$. L'avancée temporelle de tous les vecteurs moments magnétiques ainsi définie conserve la structure symplectique des équations du mouvement. Il est d'ailleurs intéressant de voir

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

cet algorithme comme l'application d'un jeu de matrices de rotation successives sur l'opérateur de spin $\vec{\phi}$. Lors de la rotation du spin i , les autres spins sont supposés immobiles. Par conséquent, il est en précession autour d'un champ magnétique supposé uniforme. Cette vision permet de justifier son appellation d'algorithme géométrique. L'évaluation de chacune de ces matrices de rotation doit cependant être connue. Par conséquent, on va s'intéresser au calcul de l'avancée temporelle d'un seul spin. Ceci revient à évaluer $e^{\tau \hat{L}_i(t)} \vec{\phi}(t)$. Il a été montré que l'application de cette matrice de rotation sur le spin i en précession dans un champ uniforme est connue de manière exacte. D'après [78], la solution à l'équation (2.20) s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{s}_i(t + \tau) &= e^{\hat{L}_{s_i} \tau} \vec{s}_i(t) \\ &= \frac{\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t))}{\omega_i^2} + \left(\vec{s}_i(t) - \frac{\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t))}{\omega_i^2} \right) \cos(|\vec{\omega}_i| \tau) + \left(\frac{\vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t)}{|\vec{\omega}_i|} \right) \sin(|\vec{\omega}_i| \tau) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Cette rotation étant évaluée exactement, l'avancée temporelle a la propriété de préserver totalement la norme du spin et de conserver l'énergie. En effet, il est facile de montrer que :

$$\begin{cases} \vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t + \tau) = \vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t) \\ \vec{s}_i(t + \tau) \cdot \frac{d\vec{s}_i(t + \tau)}{dt} = 0 \end{cases}$$

Il est cependant intéressant de s'interroger sur la performance numérique de la formule (2.34). En effet, le nombre d'opérations est conséquent. Sachant que l'on a recourt à cette formule $2N - 1$ fois à chaque pas de temps, il vaut mieux minimiser son nombre d'opérations. L'évaluation du cosinus et sinus reste numériquement lourd. L'annexe (B) est consacrée à la simplification de ces deux fonctions. En substituant la forme du Padé obtenue dans l'équation (2.34), l'avancée temporelle du spin s'écrit :

$$\vec{s}_i(t + \tau) = e^{\hat{L}_{s_i} \tau} \vec{s}_i(t) = \frac{\vec{s}_i(t) + \tau [\vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t)] + \frac{\tau^2}{2} [\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t)) - \frac{1}{2} (\vec{\omega}_i \cdot \vec{\omega}_i) \vec{s}_i(t)]}{1 + \left(\frac{\vec{\omega}_i \tau}{2}\right)^2} \quad (2.35)$$

Pour conclure, un algorithme préservant la structure géométrique des équations du mouvement du spin a été dérivé. Cet algorithme, contrairement à tous les schémas prédictors-correcteurs, préserve automatiquement la norme du spin et évite la

procédure qui consiste à le renormer périodiquement . Le spin est garantit de rester sur sa sphère de rayon unité. La dérive énergétique est minimisée à l'ordre en τ^3 . Le volume de l'espace des phases est garanti d'être conservé avec cette approche de décomposition. La section (2.3.5) est consacrée à la comparaison de son efficacité par rapport aux autres algorithmes.

2.3.4 Architecture d'un code de dynamique de spin avec un intégrateur géométrique

« Computers are like air conditioners. They stop working properly when you open Windows. »

Un code de dynamique de spin peut se diviser en trois grandes parties. La première va concerner toutes les entrées. Cette partie consiste à collecter toutes les informations nécessaires au déroulement du calcul. Dans le cadre d'un calcul standard, la géométrie du réseau sous-jacent, la configuration initiale des spins, la valeur des paramètres magnétiques(échange, anisotropie, champ extérieur,...), la durée de simulation ainsi que le pas de temps sont attendus. La seconde étape est le véritable calcul magnétique. Elle correspond en réalité à l'intégrateur. Cette partie est cruciale pour le numéricien puisqu'elle constitue plus de 90% du temps total de la simulation. La programmation de cette intégrateur mérite donc une attention particulière. Chaque opération numérique éliminée au sein de la procédure du calcul du champ effectif où de l'avancée temporelle se traduit par une accélération accrue de la simulation. Pour un système de N spins en interaction durant N_t pas de temps, ces deux procédures sont en effet répétées NN_t fois. Étant la partie la plus consommatrice en temps, on peut chercher à paralléliser le calcul du champ effectif et l'avancée temporelle du spin. La programmation parallèle par domaines est facilement applicable aux algorithmes utilisant la décomposition de Suzuki-Trotter[88, 93]. Ce n'est pas le cas pour un système à spins. L'algorithme (2.34) doit être exécuté séquentiellement excluant ainsi une parallélisation par domaine standard. Récemment, un nouvel algorithme de parallélisation d'un schéma STD a été écrit et testé sur un système à spins [72]. En utilisant OpenMP⁴, un gain de vitesse de 6 à 8 fois a été atteint avec 8 cœurs. L'illustration de cette méthode sur une chaîne de 10 spins permet de visualiser la méthode (voir figure 2.3). En réalité, elle consiste à exploiter

4. OpenMp (Open Multi-Processing) est une interface de programmation pour le calcul parallèle sur une architecture à mémoire partagée. Elle permet de développer rapidement des applications parallèles à petite granularité en restant proche de code séquentiel

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

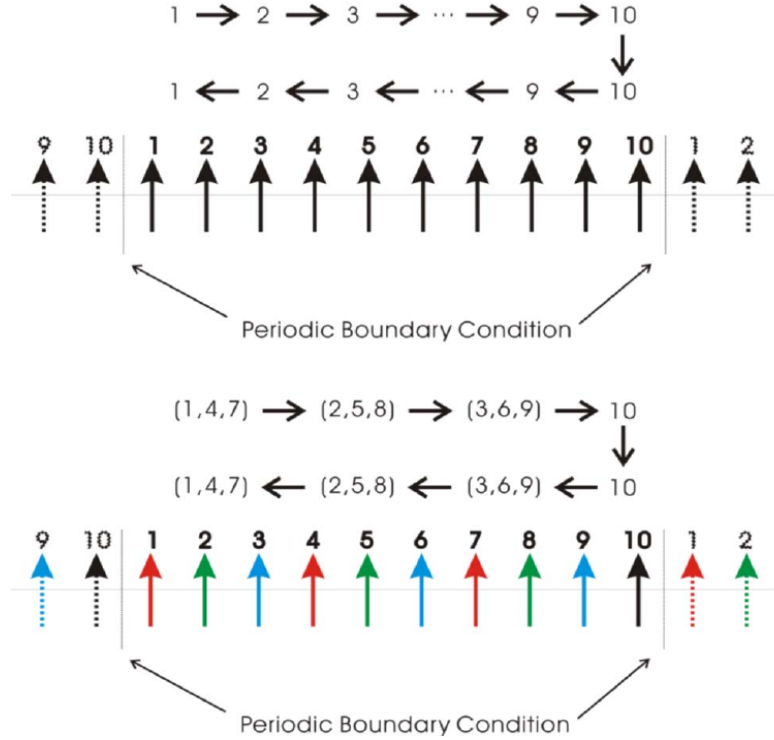


FIGURE 2.3 – Chaîne de spin 1D contenant 10 spins où la décomposition de Suzuki-Trotter est séquentielle en haut et parallèle en bas. Extrait de [74].

fortement les sommes sur les voisins. L'idée est de réarranger la suite d'opérateurs pour obtenir plusieurs spins consécutifs dont l'évaluation est indépendante et ainsi réaliser un calcul simultané. En prenant l'exemple de la chaîne 1D de la figure (2.3), si l'interaction est limitée aux premiers voisins, les spins 1,4 et 7 n'ont pas de voisins en commun et peuvent être avancés simultanément.

La dernière étape d'un code de dynamique de spin est la gestion des sorties. L'utilisateur attend différentes grandeurs magnétiques ou thermodynamiques qui vont caractériser la dynamique d'aimantation. Dans notre cas, deux fichiers de sorties sont générés. Un premier regroupe toutes les grandeurs temporelles à suivre. Pour cela, à chaque pas de temps des grandeurs comme les composantes moyennes de l'aimantation, la température ou encore des fonctions d'autocorrélation, sont stockées. Le deuxième fichier est dédié à la visualisation. À des intervalles de temps fixés par l'utilisateur, les vecteurs de position et de spin de chaque atome sont écrits dans ce fichier permettant ainsi de visualiser l'évolution temporelle du système par l'intermédiaire d'un autre code (VMD⁵ a par exemple été étendu par nos soins pour

5. Visual Molecular Dynamics(VMD) est un outil de visualisation permettant de voir et analyser

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

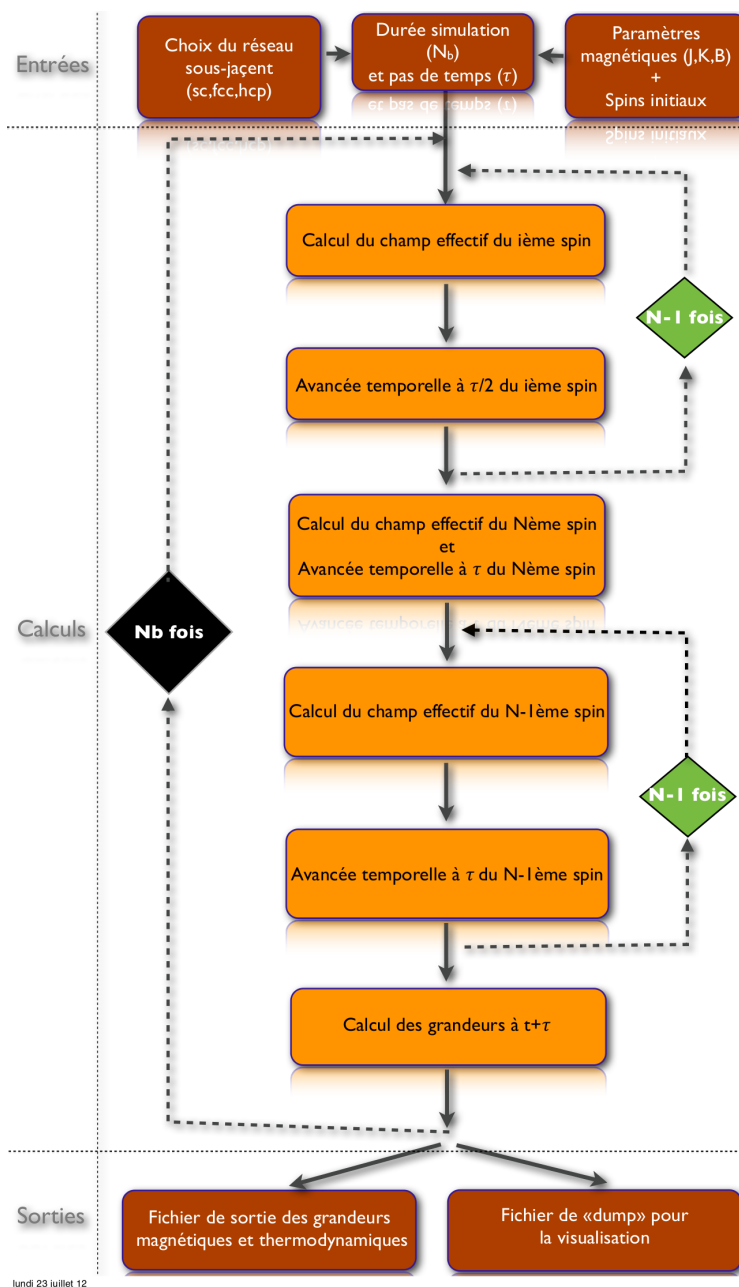


FIGURE 2.4 – Image schématique d’un code de dynamique de spin utilisant un intégrateur symplectique (STD2). Le code présenté est ici séquentiel.

recevoir en plus de la position et de la vitesse un degré de liberté supplémentaire le spin. Ce dernier est ainsi représenté par un vecteur au centre de l’atome). Toutes ces étapes sont regroupées sur le schéma (2.4)

les résultats d’une dynamique moléculaire <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>

2.3.5 Comparaison des intégrateurs sur un système fermé de spins

La précision des intégrateurs est toujours reliée au pas de temps considéré. Plus celui-ci est petit, plus l'erreur l'est également puisque cette dernière est en puissance du pas de temps. La validité de ces méthodes d'intégration est reliée à la notion de déplacement infinitésimal dt . On fait toujours l'hypothèse qu'entre deux pas de temps le champs effectif n'a pas trop varié afin de pouvoir capter correctement la rotation. La figure (2.5) suggère que θ et ϕ doivent être très petits entre deux temps consécutifs. Le choix du pas de temps apparait donc comme primordial. En posant la période

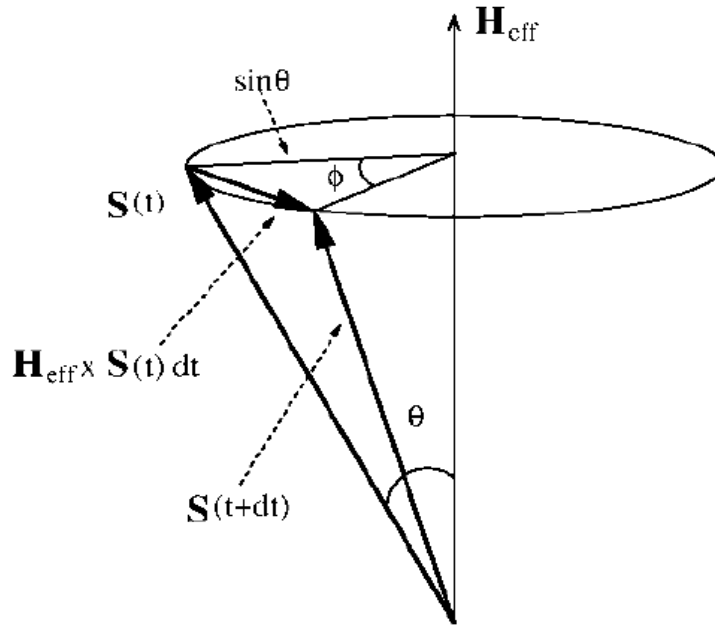


FIGURE 2.5 – Évolution s'un spin durant un infinitésimale pas de temps dt .

T de l'oscillation liée à la pulsation effective du spin, la borne supérieure du pas de temps est estimée par $\tau = T/10$. On considère qu'il faut échantillonner au moins 10 fois durant une rotation complète du spin pour capturer son mouvement[88]. Par exemple, pour une valeur d'échange magnétique $J_{ij} = 21\text{meV}/\text{liaison}$ aux 6 premiers voisins en structure simple cubique, la fréquence propre associée est d'environ $1.91 \times 10^5\text{GHz}$ correspondant à une période de $T = 5.22\text{fs}$. L'ordre de grandeur du temps d'intégration est donc de $\tau = 0.5\text{fs}$. La figure (2.6) montre que l'erreur commise est bien une fonction du pas de temps. Ces courbes ont été obtenues par l'intermédiaire de l'algorithme (2.35) pour 4 pas de temps différents et confirme que l'énergie est d'autant plus conservée que le pas de temps est petit (voir l'espérance

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

de la dérivée temporelle de l'énergie sur la figure(2.6.b)). Il est intéressant de comparer cette dérive énergétique avec des intégrateurs d'ordre inférieur comme un STD1 qui suppose que l'exponentielle de la somme est le produit des exponentielles. La figure (2.7) est la preuve de l'insuffisance d'une erreur en ordre de τ^2 . Avec cette algorithme et à pas de temps similaires avec STD2, l'énergie diverge fortement. L'aimantation qui doit être conservée devient nulle après quelques picosecondes. Avec un algorithme STD1, un pas de temps 20 fois inférieur à celui de STD2 ne suffit pas à obtenir une meilleur dérive de l'énergie. Le rapport précision contre rapidité est donc largement en faveur du STD2. La comparaison avec d'autres algorithmes utilisant les méthodes prédicteurs-correcteurs a été largement abordée par le passé[78, 94, 70]. La supériorité de la conservation de l'énergie des méthodes utilisant la décomposition de Suzuki-Trotter devant les schémas prédicteurs-correcteurs y est clairement montrée. La forte instabilité de l'algorithme ABM par exemple est expliquée par le fait qu'il brise la norme du spin et de ce fait le caractère réversible de la solution. Par conséquent les algorithmes symplectiques que nous présentons autorisent des pas de temps bien supérieurs à ceux des méthodes prédicteurs-correcteurs. Bien que la norme de chacun des spins soit exactement conservée, la norme totale de l'aimantation définie par $|\vec{M}| = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i}$ n'est pas conservée par un algorithme utilisant la décomposition de Suzuki Trotter. La figure (2.8) est la preuve de cette non-conservation et confirme que la norme totale de l'aimantation est conservée à l'ordre de l'algorithme puisque l'amplitude de la déviation dépend du pas de temps. Le propre d'un algorithme de décomposition est de supposer que l'avancée temporelle du spin i se fait autour d'une pulsation constante. Le premier spin qui fait l'objet d'une avancée subit un champ effectif calculé avec la valeur des spins au temps précédent. Le second est avancé à partir d'un champ effectif composé du premier spin au temps $t + \tau$ et des autres au temps t . Mis à part le dernier spin de la décomposition, l'avancée d'un spin est calculée à partir de la valeur d'autres spins évalués à des temps différents. Ainsi, on sent bien que plus le pas de temps est petit plus l'erreur commise est faible. La conservation de la norme de l'aimantation est donc reliée au pas de temps utilisé et à l'ordre de l'algorithme.

Pour conclure, un algorithme plus stable que les méthodes prédicteurs-correcteurs a été dérivé. La figure (2.9) extraite de la référence ([78]) illustre ces propos en affichant une comparaison de la dérive temporelle énergétique entre un schéma prédicteur-correcteur de type explicite Adams-Bashforth du 4ème ordre et l'algorithme STD2. La meilleure conservation de l'énergie par les méthodes STD y est

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

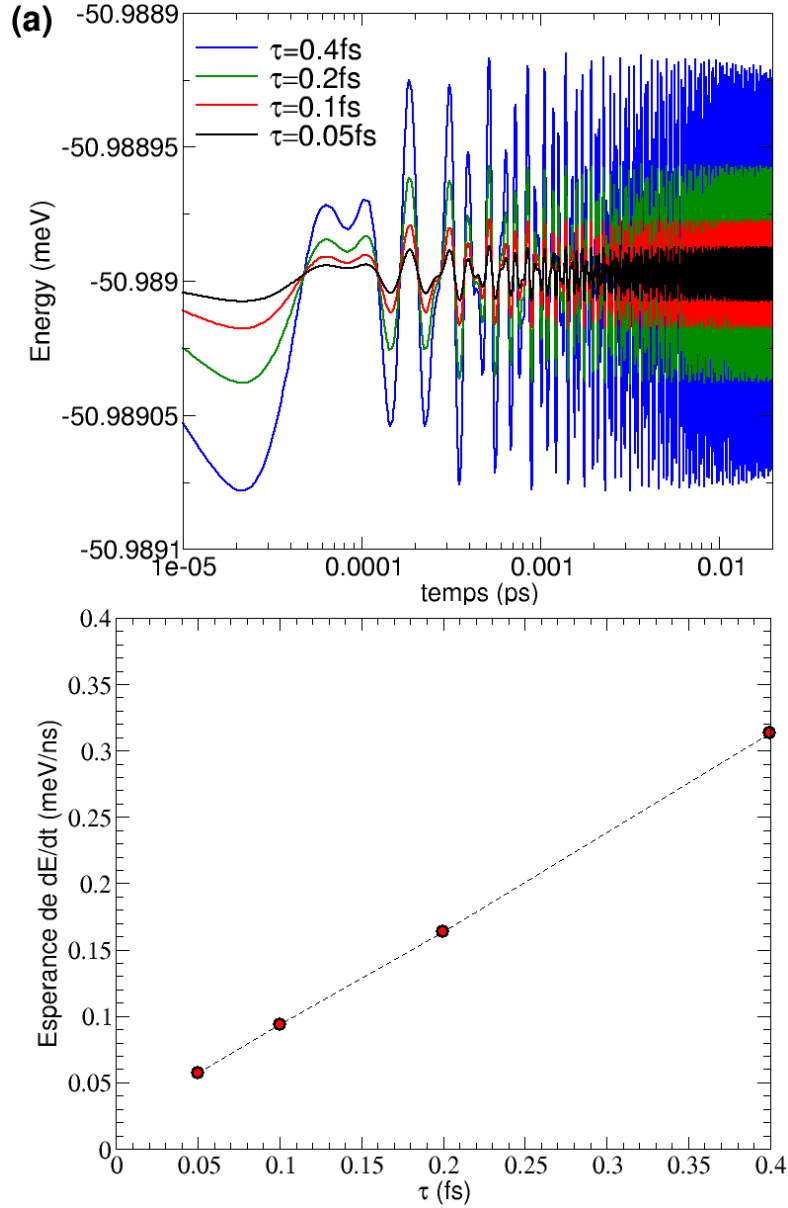


FIGURE 2.6 – (a) Évolution temporelle de l'énergie pour un système de $N=5 \times 5 \times 5$ en structure cubique simple. Ces spins sont en interaction d'échange aux premiers voisins avec un $J_{ij} = 21 \text{ meV}$. Un spin a été initialement placé non ferromagnétique. La simulation a été réalisée pour quatre pas de temps différents. (b) Espérance de la dérivée temporelle de l'énergie obtenue par un ajustement de l'échantillonnage de dE/dt . Cette grandeur représente une mesure de la dérive énergétique : plus elle est faible plus l'énergie est conservée au cours du temps.

clairement montrée. Ainsi, une bonne conservation de l'énergie et de la norme de l'aimantation nous garantit une intégration stable lors de simulations relativement longues de plusieurs nanosecondes ($0.1 < t < 20 \text{ ns}$). Cet algorithme va se révéler égale-

2.3. ANALYSE DES DIFFÉRENTS INTÉGRATEURS.

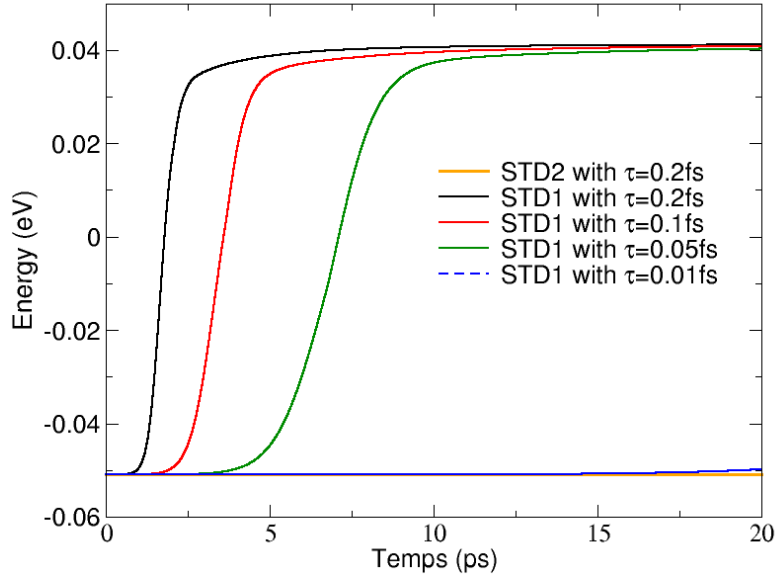


FIGURE 2.7 – Énergie totale fonction du temps pour deux algorithmes (STD1 et STD2). Le pas de temps pour STD1 a été ajusté pour que l'énergie ne diverge pas sur les 20ps simulées. Le système est équivalent à la figure (2.6).

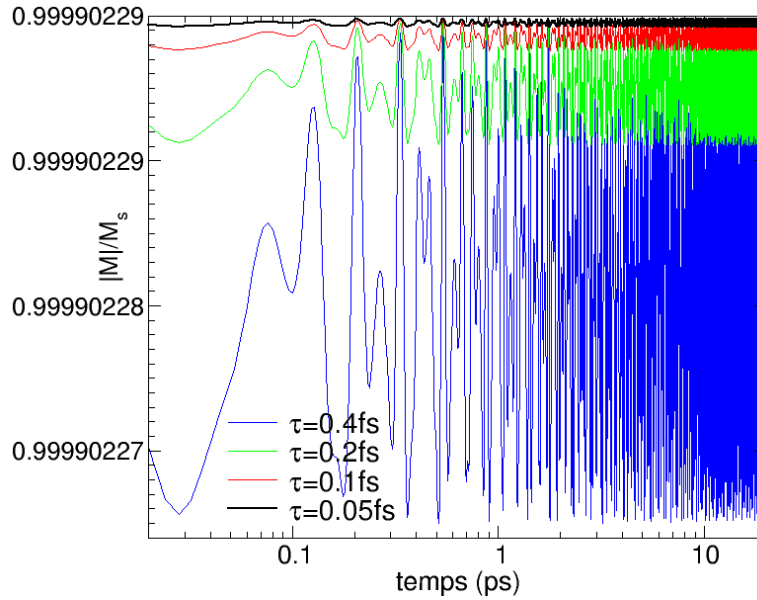


FIGURE 2.8 – Aimantation totale en fonction du temps pour l'algorithme STD2 avec différents pas de temps. Le système considéré est équivalent à la figure (2.6).

ment plus fonctionnel lors d'un couplage avec une dynamique moléculaire. Il autorise également des décompositions plus subtiles lors de l'emploi de plusieurs termes énergétique dont les pulsations sont différentes. La section (4.2.2) est consacrée à l'utili-

2.4. LES LIMITES DU SYSTÈME FERMÉ : VERS LA RELAXATION

sation d'un algorithme dérivé d'un STD pour le calcul du champ démagnétisant[95].

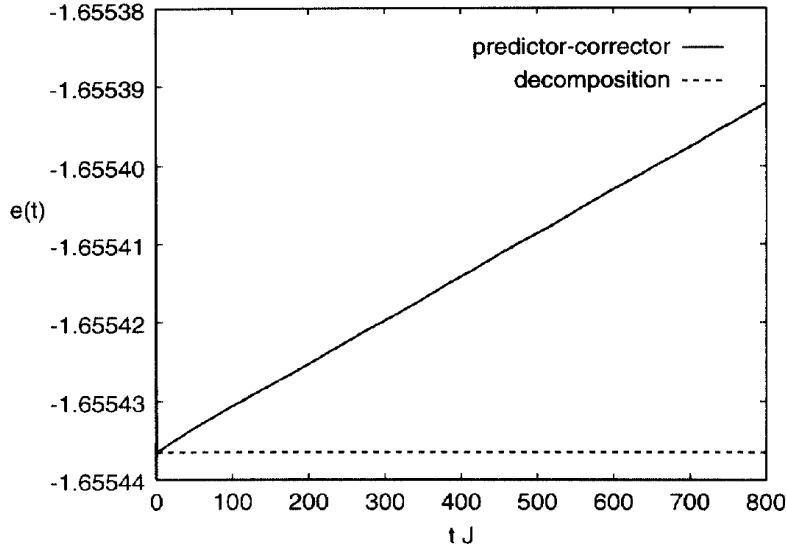


FIGURE 2.9 – Énergie par spin obtenue par un schéma prédicteur-correcteur et une méthode de décomposition STD2 pour un même pas d'intégration de $dt = 0.01/J$. Extrait de la référence ([78]).

2.4 Les limites du système fermé : vers la relaxation

La solution à l'équation de précession de spin qui a été dérivée à la section (2.2) mène, dans le cas d'un spin dans un champ uniforme, à la précession périodique de ce spin autour de ce champ magnétique. L'énergie du système est ainsi conservée puisque le spin en question est thermodynamiquement déconnecté de son environnement. Ce comportement est bien trop réducteur pour décrire une situation expérimentale. On doit ainsi tenir compte de la perte d'énergie du système qui conduit à la relaxation des spins vers l'état de plus basse énergie. Physiquement, les sources d'amortissement peuvent être multiples et vont dépendre du composé[96]. Une partie de cet amortissement résulte d'un transfert d'énergie entre le système à spin en précession et les vibrations du réseau [97] (interactions magnon-phonon). Ces différentes relaxations peuvent être simulées en introduisant une perte phénoménologique à l'équation de précession du spin. Pour cela, l'ajout d'un terme de précession dans $d\vec{s}/dt$ est nécessaire. La forme $\vec{s} \times (\vec{\omega} \times \vec{s})$ autorise les spins à sortir de leur orbite circulaire. De cette façon, l'aimantation va s'ajuster de sorte à mini-

2.4. LES LIMITES DU SYSTÈME FERMÉ : VERS LA RELAXATION

miser son cône angulaire et est guidée vers un état d'équilibre qui est colinéaire à la direction de \vec{H} (voir figure (2.10)).

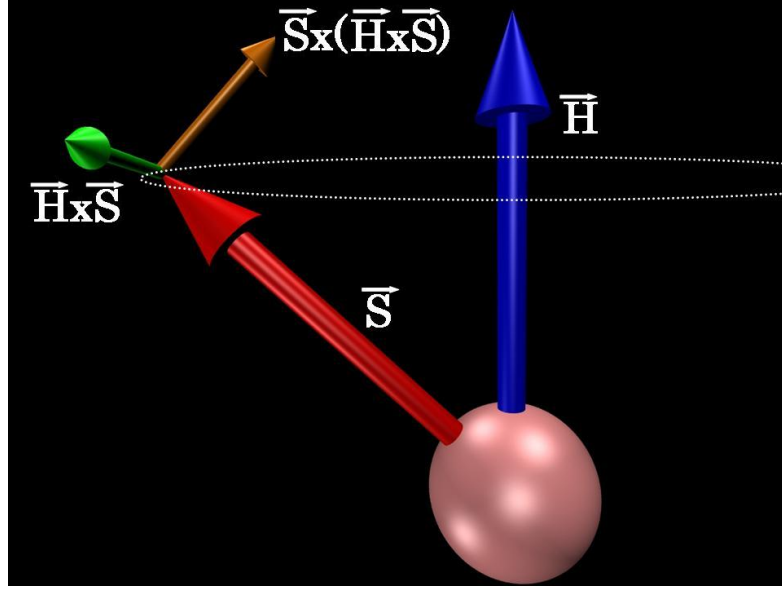


FIGURE 2.10 – Précession d'un moment magnétique \vec{s} (rouge) dans un champ \vec{H} (A/m) (bleu) subissant un amortissement $\vec{s} \times (\vec{H} \times \vec{s})$ (orange). Le sens de rotation est donné par la flèche verte.

L'équation de précession du spin amorti (2.20) s'écrit de manière générale comme :

$$\dot{\vec{s}}_i = \epsilon_{ijk} s_k (\omega_j - g(\alpha) A_j) \quad (2.36)$$

où ϵ_{ijk} est le tenseur antisymétrique de Levi-Civita⁶.

$g(\alpha)$ est une fonction arbitraire d'un paramètre que l'on nommera le coefficient d'amortissement. $\vec{s}_i \cdot \dot{\vec{s}}_i = 0$ est vérifié quelque soit le champ de vecteur \vec{A} . Ce dernier est donc également arbitraire. Cette forme de relaxation est localisée en temps et en espace. D'autres formes de dissipations peuvent être envisagées[96]. L'équation de Landau-Lifshitz(LL) ou encore celle de Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG) sont d'ailleurs

6. ϵ_{ijk} est un indicateur antisymétrique d'ordre 3 pouvant prendre trois valeurs : -1,0 et 1.

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } (i, j, k) \text{ vaut } (1, 2, 3), (2, 3, 1) \text{ ou } (3, 1, 2) \\ -1 & \text{si } (i, j, k) \text{ vaut } (1, 3, 2), (3, 2, 1) \text{ ou } (2, 1, 3) \\ 0 & \text{autrement : } i = j, j = k \text{ ou } k = i \end{cases}$$

2.4. LES LIMITES DU SYSTÈME FERMÉ : VERS LA RELAXATION

des cas particuliers où $g(\alpha) = \alpha$ et $A_j = \epsilon_{jlm}s_l\omega_l$ de sorte que :

$$\begin{aligned}\dot{\vec{s}}_i &= \epsilon_{ijk}s_k(\omega_j - \alpha\epsilon_{jlm}s_m\omega_l) \rightarrow LL \\ \dot{\vec{s}}_i &= \frac{1}{1+\alpha^2}\epsilon_{ijk}s_k(\omega_j - \alpha\epsilon_{jlm}s_m\omega_l) \rightarrow LLG\end{aligned}\quad (2.37)$$

La dynamique d'un tel système conduit les spins à s'aligner selon la direction du champ effectif en accord avec le schéma (2.10). La résolution numérique de cette nouvelle équation est faite à partir du même algorithme utilisant la décomposition de Suzuki-Trotter (STD2). La différence se situe dans l'évaluation de l'opérateur de spin $e^{\tau L_s}$. Dans le cas non-dissipant, elle est exactement donnée par la formule (2.34). Intégrer l'équation de précession du spin amortie par cette formule engendrerait une erreur non-contrôlée et obligerait à itérer le système pour atténuer la dérive temporelle énergétique[72]. Il est en réalité plus intéressant de trouver une solution exacte au problème dissipant dans un champ uniforme. Pour cela, on va considérer un système de coordonnées cartésiennes dans lequel la pulsation effective est limitée à une pulsation externe $\vec{\omega}$ pointant selon l'axe z . L'équation (2.37) pour un spin dans un champ constant est ainsi transformée comme :

$$\begin{cases} \dot{\theta} = -\alpha \sin(\theta)\omega_3 \\ \dot{\phi} = \omega_3 \end{cases}$$

où $\vec{s} = (\sin(\theta)\cos(\phi), \sin(\theta)\sin(\phi), \cos(\theta))$ est le vecteur spin en coordonnées sphériques et ω_3 est la composante z de la pulsation $\vec{\omega}$. La solution de ces deux équations est triviale puisqu'elles forment un système non couplé. Elles prennent la forme,

$$\begin{cases} \tan(\frac{\theta(t)}{2}) = \tan(\frac{\theta(0)}{2}) \exp(-\zeta\omega_3 t) \\ \phi(t) = \phi(0) + \omega_3 t \end{cases}$$

Cet unique spin va ensuite être décomposé dans une nouvelle base non orthogonale :

$$\vec{s}(t + \tau) = e^{L_s \tau} \vec{s}(t) = A(\tau)\vec{s}(t) + B(\tau)\hat{\vec{\omega}} + C(\tau)\vec{s}(t) \times \hat{\vec{\omega}} \quad (2.38)$$

2.4. LES LIMITES DU SYSTÈME FERMÉ : VERS LA RELAXATION

où $\hat{\vec{\omega}} = \vec{\omega}/|\vec{\omega}|$. Les trois fonctions temporelles $A(\tau)$, $B(\tau)$ et $C(\tau)$ s'écrivent :

$$A(\tau) = \frac{2 \cos(\omega_3 \tau) e^{-\alpha \omega_3 \tau}}{1 + e^{-2\alpha \omega_3 \tau} + (\vec{s}(t) \cdot \hat{\vec{\omega}})(1 - e^{-2\alpha \omega_3 \tau})}, \quad (2.39)$$

$$B(\tau) = \frac{1 - e^{-2\alpha \omega_3 \tau} + (\vec{s}(t) \cdot \hat{\vec{\omega}})(1 + e^{-2\alpha \omega_3 \tau} - 2 \cos(\omega_3 \tau) e^{-\alpha \omega_3 \tau})}{1 + e^{-2\alpha \omega_3 \tau} + (\vec{s}(t) \cdot \hat{\vec{\omega}})(1 - e^{-2\alpha \omega_3 \tau})}, \quad (2.40)$$

$$C(\tau) = -\frac{2 \sin(\omega_3 \tau) e^{-\alpha \omega_3 \tau}}{1 + e^{-2\alpha \omega_3 \tau} + (\vec{s}(t) \cdot \hat{\vec{\omega}})(1 - e^{-2\alpha \omega_3 \tau})}. \quad (2.41)$$

Lorsque $\alpha = 0$, on retrouve la formule (2.34) La solution de LLG dans un champ constant vient d'ailleurs d'être dérivée par Ma *et al*[98]. Elle correspond à la formule 2.38. Lorsque α est non nul, le système perd de l'énergie. Comme le montre la figure (2.11.b), plus α est important plus la relaxation vers l'état fondamental est rapide. Expérimentalement, le paramètre d'amortissement des matériaux magnétiques utilisés dans les applications micro-onde est souvent déterminé par des mesures de résonance ferromagnétique (FMR). Dans cette mesure l'échantillon est placé dans une cavité micro-ondes et est soumis à un champ magnétique oscillant. Le spectre hyperfréquence du composé montre un pic d'absorption lorsque la condition de résonance est satisfaite. La largeur de la partie imaginaire de cette absorption est proportionnelle au paramètre d'amortissement α .

La valeur de ce paramètre est évaluée autour de 0.01 dans une grande partie des matériaux en couches minces [99, 25]. Cette valeur est susceptible de varier d'un ordre de grandeur en fonction de diverses conditions. Par exemple, les matériaux déposés sur un substrat de Pt voient leur α augmenter en raison du fort couplage spin-orbite du Pt. Dans cette thèse, plusieurs valeurs du coefficient d'amortissement sont considérées (entre 0.2 et 0.001).

Dans la formulation de Gilbert, l'énergie est une fonction de α à travers le coefficient $\alpha/1 + \alpha^2$. Les différentes simulations qui ont été faites confirment cette dépendance (voir(2.11.a)) puisque la perte énergétique est deux fois plus faible pour $\alpha = 1$ que pour $\alpha \ll 1$. Lorsque α est suffisamment petit (< 0.2), l'énergie devient indépendante du paramètre d'amortissement. Dans tous les cas, tous les spins se sont alignés suivant le champ effectif ici gouverné par le champ magnétique externe (\vec{H}). La précession infinie du spin autour de son champ effectif a été brisée par l'ajout de ce terme. Le système n'est plus strictement fermé puisqu'il perd de l'énergie au cours du temps. On ne peut pas parler d'échange entre deux bains puisque le système à spins ne fait que fournir de l'énergie à un autre bain non contrôlé.

2.4. LES LIMITES DU SYSTÈME FERMÉ : VERS LA RELAXATION

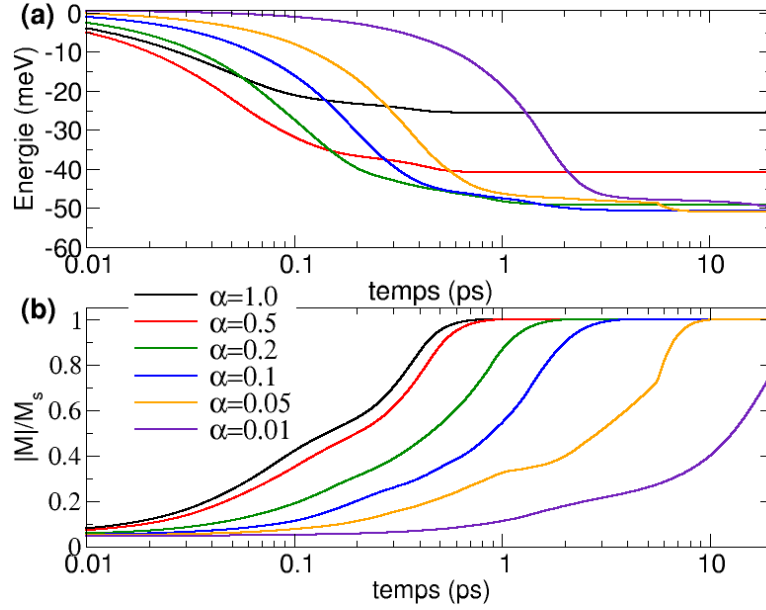


FIGURE 2.11 – Système de $N=10 \times 10 \times 10$ spins en interaction d'échange autour d'une induction magnétique externe $\vec{B}_z = 1\text{T}$ dirigé suivant l'axe z . L'Hamiltonien correspondant est donné par la formule (2.13) avec $J=21\text{meV/liaison}$. Les valeurs du paramètre d'amortissement ont été changées. Lorsque la norme totale de l'aimantation vaut 1, tous les spins sont alignés suivant le champ magnétique. Le pas de temps est de 0,2 fs.

L'origine physique de ce bain est ici inconnue. La connexion avec un bain thermique est cependant nécessaire pour étudier une grande partie des matériaux magnétiques dont les propriétés varient sensiblement avec cette grandeur. La section suivante est entièrement consacrée à l'écriture d'un système canonique de spins.

BILAN

- Le spin est intrinsèquement un objet quantique. Il est cependant possible de moyenner les spins électroniques autour d'un atome, pour définir un vecteur résultant classique. On parle alors de spin atomique.
- L'équation du mouvement des spins se dérive de l'équation de Schrodinger. Il s'agit d'une équation non-linéaire de precession autour d'un champ effectif.
- L'intégrateur le plus performant pour un système de N spins en interaction est basé sur la décomposition de Suzuki-Trotter. Cette succession de rotations a la propriété de conserver le volume de l'espace des phases, d'être symplectique est de présenter une dérive énergétique contenue à temps courts et à temps long.
- Un système fermé de dynamique de spin atomique (DSA) conduit à une dynamique non réaliste puisque les spins sont en éternelles rotations. Il est nécessaire de les amortir. Ceci conduit à l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG)
- Nous avons trouvé une solution exacte à cette équation amortie dans le but d'utiliser l'algorithme de décomposition et nous avons montré que cette dynamique conduit à aligner les spins selon leur champ effectifs.
- La connexion de cette dissipation, à une fluctuation corrélée à la température, permet de se rapprocher d'un système canonique.
- Ce chapitre a également été l'occasion de décrire les principales caractéristiques d'un code de DSA.

Chapitre 3

Le contrôle de la température dans un système à spin (N,V,T)

La plupart des systèmes faisant l'objet d'une modélisation ne sont pas isolés. De l'énergie est échangée avec l'environnement conduisant aux fluctuations des propriétés thermodynamiques du système. Étant donnée les valeurs initiales de chacun des spins, l'équation (2.36) nous permet d'obtenir l'évolution temporelle du système à spins mais ne permet pas d'accéder à la moyenne thermique de ce comportement. Pour cela, nous supposons que le système magnétique étudié est ergodique. Ainsi, la moyenne temporelle d'une propriété X du système est équivalente à la moyenne de X sur tous les états à une énergie donnée. On parle alors de moyenne au sein d'un ensemble microcanonique. Cependant, d'après la Réf.[100], cette moyenne est souvent très proche de la moyenne thermique qui inclue tous les états avec un poids de $e^{-\beta\mathcal{H}}$. Avec cette transition de la moyenne temporelle vers la moyenne thermique, on vient de définir la transition des moyennes microcanoniques(N,V,E) vers canoniques(N,V,T).

Un ensemble canonique (NVT) capture les fluctuations d'énergie en couplant les N particules du système à un bain thermique dont la température est constante et l'énergie est infinie. La moyenne thermique de X dans un système dynamique (N,V,T) est donnée par :

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(s^N) \exp(-\beta\mathcal{H}(s^N)) ds^N}{\int \exp(-\beta\mathcal{H}(s^N)) ds^N} \quad (3.1)$$

où \mathcal{H} est l'Hamiltonien du système, ds^N représente tous les états de spins. Le système

évolue ainsi sur une surface d'énergie libre de Helmholtz constante ($\mathcal{F} = U - TS$). Cette fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile, susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé à température constante, n'est en fait rien d'autre qu'une proportion au logarithme de la fonction de partition. Elle joue un rôle fondamental en physique statistique puisque ses propriétés en font un outil indispensable dans l'étude des systèmes désordonnés (systèmes à spins par exemple). L'équation (3.1) montre que les points situés sur cette surface d'énergie de dimension $3N$ sont visités avec une probabilité dépendante uniquement de leur énergie. Le contrôle de la température a été abondamment étudié par les physiciens s'intéressant à la dynamique moléculaire. Dans ce domaine, la capacité à engendrer un ensemble thermodynamique est essentiel pour le calcul de l'énergie libre et donc pour l'étude des transitions de phases[88]. Trois grandes catégories d'algorithmes sont utilisées actuellement en dynamique moléculaire.

La première consiste à contrôler directement l'énergie cinétique. La vitesse est donc périodiquement corrigée pour que l'énergie cinétique corresponde instantanément à la température désirée. Les trajectoires dans l'espace des phases engendrées sont discontinues. Ce problème sera partiellement rectifié par le thermostat de Berendsen[101] dans lequel les vitesses sont corrigées à chaque pas de temps suivant une rampe de température.

La seconde catégorie regroupe les thermostats où les particules sont sujettes à des processus stochastiques¹ qui altèrent leur moment. Dans le thermostat employé par Andersen[102], chaque particule subit une collision fictive à des intervalles tirés aléatoirement. De cette façon, une nouvelle vitesse est assignée à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T . Entre chaque collision stochastique, le système évolue à énergie constante en accord avec les équations du mouvement. L'intensité du couplage est déterminée par la fréquence des collisions stochastiques. Un autre thermostat, toujours stochastique, est basé sur l'équation de Langevin[103]. Cette méthode inclut des forces stochastiques pour simuler l'interaction des particules avec un bain thermique. Étant relativement simple d'implémentation, c'est aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour introduire la température dans un système à spin. Toutes ces méthodes qui sont non-Hamiltoniennes ont le même défaut, elles génèrent toutes des trajectoires discontinues et irréversibles.

La troisième catégorie d'algorithmes sont ceux construits sur une approche dé-

1. Un processus stochastique ou processus aléatoire représente une évolution, discrète ou à temps continu, d'une variable aléatoire.

terministe². Andersen[102] suggère de construire un Hamiltonien avec un degré de liberté supplémentaire assurant la connexion avec le bain thermique. Ceci conduira à la formulation de plusieurs schémas numériques([104, 105]) qui ont été par la suite unifiés au sein de l'algorithme de Nosé-Hoover[106]. Cette méthode contrôle la température en utilisant une dynamique continue et préserve la réversibilité temporelle.

Cette introduction sur le contrôle de la température dans les systèmes mécaniques est brève mais permet néanmoins de bien comprendre l'enjeu de la construction d'un véritable ensemble thermodynamique. Pour une exploration exhaustive de ce domaine, nous conseillons la lecture des citations suivantes [107, 88, 108].

Dans le domaine du magnétisme, le contrôle de la température n'a pas autant été étudié. Cependant, la courbe d'aimantation en fonction de la température suffit à apporter la preuve de la forte liaison existant entre les propriétés magnétiques des matériaux et leur température. La plupart des approches quantiques utilisent la DFT en faisant généralement un problème ionique statique où la température est nulle. A cette échelle, la température est souvent introduite par l'intermédiaire d'un couplage avec une dynamique moléculaire où une dynamique de Monte-Carlo[24, 22, 21]. L'approche la plus appropriée pour décrire des propriétés d'équilibre est la méthode Monte Carlo. Cependant il est très difficile de l'utiliser pour obtenir la dépendance temporelle des propriétés hors d'équilibre. L'approche Monte Carlo cinétique[109] fait défaut dans le régime des courtes échelles de temps. A l'échelle atomique et micromagnétique, la dynamique temporelle de l'aimantation introduit usuellement la température en utilisant l'équation de Langevin [110, 111, 112, 113, 114]. Cette approche stochastique est parfois annoncée comme la seule existante pour un système à spin. Une méthode déterministe a pourtant été mise en œuvre [115, 116, 117, 118] et testée avec succès sur un système de 3 spins en interaction.

Ce chapitre a donc deux objectifs. Le premier de mettre en place une méthode déterministe pour "thermaliser" un système de N spins en interaction. Le second consiste à prouver l'efficacité de ce nouvel algorithme sur un système à spins conventionnel. Sa réversibilité, son ergodicité ainsi que son caractère symplectique doivent être testés. Pour cela, nous étudions tout d'abord la dynamique de Langevin et sa mise en œuvre numérique. Nous dérivons ensuite une équation déterministe du moment magnétique, à partir de l'introduction d'une nouvelle variable dynamique. Le contrôle de la convergence vers une température cible se fait par l'intermédiaire d'une température de spin, que nous définissons dans ce chapitre. Pour terminer, ces

2. Ce dit d'un système dynamique dont on peut exactement prévoir l'évolution dans le temps.

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

deux méthodes sont comparées à partir d'une courbe d'aimantation, fonction de la température.

3.1 Dynamique stochastique de Langevin sur un système à spin

« Any one who considers arithmetical methods of producing random digits is, of course, in a state of sin. For, as has been pointed out several times, there is no such thing as a random number; there are only methods to produce random numbers, and a strict arithmetic procedure of course is not such a method. »

John von Neumann

3.1.1 Historique du modèle de Langevin

En 1827, le botaniste R. Brown remarque dans son microscope le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Une particule en suspension dans un fluide est en mouvement brownien lorsque le rapport entre sa masse et la masse des molécules du fluide est très supérieur à un. L'idée selon laquelle le mouvement de la particule brownienne est une conséquence du mouvement des molécules d'un fluide, s'est répandue dans la seconde moitié du 19ème siècle (Voir Fig.3.1). Il faut attendre le début du 20ème siècle avec Albert Einstein pour obtenir la première interprétation de ce phénomène. Il fut précédé de peu par L. Bachelier qui a mis en évidence la théorie du mouvement brownien dans sa "Théorie de la spéculation". Ce modèle fait encore partie intégrante de la plupart des modèles de mathématiques financières. Les concepts et les méthodes mis en œuvre dans l'étude du mouvement brownien ne sont pas limités à ce cas, mais sont généraux et applicables à une large classe de phénomènes physiques.

Paul Langevin va également s'intéresser au mouvement brownien. En 1908, il propose une équation pour décrire la marche aléatoire des particules en suspension dans un liquide. Il établit le fait qu'un objet dans un liquide est soumis à des forces visqueuses (forces de Stokes) et à une force aléatoire correspondant au bombardement incessant du système par les atomes du milieu ambiant. Ceci donnera lieu à la l'équation de Langevin.

On peut se demander à juste titre le lien avec le magnétisme. C'est encore Paul

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

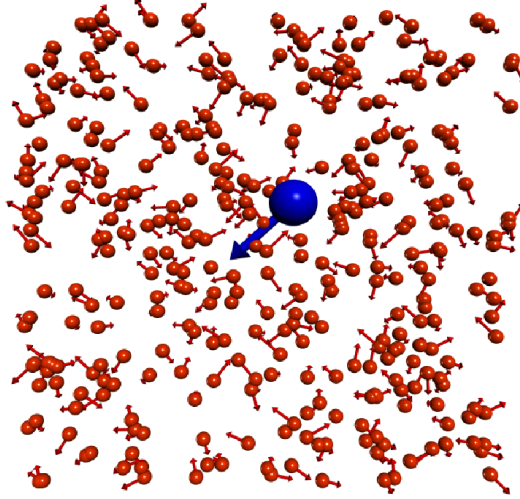


FIGURE 3.1 – Mouvement d’un objet brownien (bleu) dans un liquide (rouge). Les mouvements de toutes ces particules sont représentées par leur flèches respectives.

Langevin qui le fera. En 1905, il introduit l’idée selon laquelle le moment magnétique d’un corps peut être la somme des moments magnétiques de chaque atome. Une augmentation de la température apporte l’agitation thermique qui entraîne la désorientation des moments magnétiques des atomes. Les propriétés magnétiques des matériaux sont alors interprétées comme le compromis entre la tendance des petits aimants à s’aligner et l’agitation thermique leur donnant une direction aléatoire. Paul Langevin explique ainsi la diminution du paramagnétisme, comme une fonction inversement proportionnelle à la température. Il s’agit de la théorie du paramagnétisme de Langevin qui décrit la loi de Curie³. Le parcours pour déboucher sur l’équation stochastique de précession du spin où de l’aimantation, est encore long. Le spin est postulé en 1922 par Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck et théorisé par Pauli en 1924. L’équation de précession de ce moment est énoncée en 1935 par Lev Landau et Evgeni Lifschitz. L’introduction de la température via un champ magnétique fluctuant viendra bien plus tard[119, 111] et fait toujours l’objet de discussions[46].

3.1.2 Équation stochastique de Landau-Lifschitz

Le spin classique est assujéti à fluctuer en raison de ses interactions avec les phonons et les électrons. Son évolution est donc rendue très compliquée à cause des

3. Cette loi énonce que la susceptibilité magnétique d’un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température.

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

échanges d'énergie avec ces autres particules. Une des manière de coupler ces spins à un réservoir thermique est d'utiliser la dynamique de Langevin. Cette méthode est d'ailleurs standard en DS et micromagnétisme [120, 121, 122]. Dans cette approche, les excitations thermiques sont générées en forçant les spins à subir des rotations de telle sorte que leurs énergies satisfassent la statistique de Boltzmann. Il a été montré que dans la théorie du mouvement brownien, la force aléatoire qui agit sur la particule est nécessairement accompagnée d'une force de friction. Les excitations thermiques sont donc simulées en ajoutant fluctuant à l'équation 2.14 :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left[(\vec{\omega}_i + \tilde{\vec{\omega}}_i) \times \vec{s}_i + \alpha \vec{s}_i \times \left((\vec{\omega}_i + \tilde{\vec{\omega}}_i) \times \vec{s}_i \right) \right] \quad (3.2)$$

où $\tilde{\vec{\omega}}_i$ est homogène à une pulsation fluctuante dont la valeur est tirée sur une distribution stochastique. De cette manière, l'équation d'évolution des spins obéit à la forme générale de l'équation de Langevin qui s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = A_i(y, t) + \sum_k B_{ik}(y, t) L_k(t) \quad (3.3)$$

où, pour un spin,

$$A_i = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left[\tilde{\vec{\omega}} \times \vec{s} + \alpha \vec{s} \times (\tilde{\vec{\omega}} \times \vec{s}) \right]$$

et

$$B_{ik} = \frac{1}{1 + \alpha^2} [\epsilon_{imk} s_m + \alpha (\delta_{ik} - s_i s_k)]$$

Il s'agit simplement de rajouter un champ effectif fluctuant au système corrélé à la température cible. Le mouvement résultant de cette interaction étant perpendiculaire au vecteur spin, sa norme est conservée. Pour éviter que le bain thermique ne modifie la direction moyenne du champ effectif, la valeur moyenne de la distribution est nulle. On a donc :

$$\langle \vec{L}(t) \rangle = \langle \tilde{\vec{\omega}}_i \rangle = \vec{0} \quad (3.4)$$

Une autre hypothèse de la dynamique de Langevin consiste à supposer que les fluctuations sont décorrélées entre chaque spin et chaque composante du spin. De même, étant décorrélée du temps, la fonction d'autocorrélation de la pulsation fluctuante est donnée par :

$$\langle \tilde{\omega}_i^a(t) \tilde{\omega}_j^b(t') \rangle = 2D \delta_{ij} \delta_{ab} \delta(t - t') \quad (3.5)$$

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

où les indices i et j désignent les sites et a et b les composantes spatiales. Cette fonction est un pic de Dirac puisque le temps de corrélation est très court. La transformée de Fourier temporelle de cette fonction d'autocorrélation est indépendante de la fréquence. De cette façon, la distribution est appelée un bruit blanc. Il est important de préciser que ce formalisme n'est valable que dans l'approximation des corrélations infiniment petites. La distribution d'un bruit blanc est connue pour conduire à des phénomènes non-physiques dans le cas contraire. En toute rigueur, il serait souhaitable de prendre un bruit coloré de la forme $\langle g(t)g(t') \rangle \approx \exp(-t'/\tau)$. Il a été montré que lorsque la longueur de corrélation τ tend vers 0, le bruit $g(t)$ tend vers un bruit blanc. Ce dernier constitue donc une bonne approximation pour les très petits temps de relaxation.

La détermination de D peut se faire de plusieurs manières. La première consiste à faire correspondre l'équation de Fokker-Planck à l'équation de LLG[120]. La distribution d'énergie d'une particule unique à l'état d'équilibre doit suivre une distribution de Boltzmann. Pour cela, l'équation sur la déviation standard de la distribution est assujettie à suivre la relation suivante entre la température T et la constante d'amortissement :

$$D = \frac{2\pi\alpha k_B T}{\hbar} \quad (3.6)$$

Le calcul de ce coefficient est détaillé dans l'annexe C. Le facteur 2π est ici un facteur de normalisation dû à la présence de \hbar . D'après [123], la corrélation de la variable fluctuante peut-être reliée à la susceptibilité par l'application de théorème de Callen-Welton qui n'est autre que le théorème de fluctuation-dissipation.

L'équation de Landau-Lifschitz-Gilbert à résoudre temporellement devient :

$$\dot{\vec{s}}_i = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left[\left(\vec{\omega}_i + \tilde{\vec{\omega}}_i \right) \times \vec{s}_i + \alpha \vec{s}_i \times \left(\left(\vec{\omega}_i + \tilde{\vec{\omega}}_i \right) \times \vec{s}_i \right) \right] \quad (3.7)$$

Chaque partie de cette équation est analysée sur la figure 3.2.

3.1.3 Méthode numérique

Le principal atout de la méthode de Langevin réside dans sa facilité d'implantation. L'introduction de la température intervient numériquement lors du calcul du champ effectif du système. Ce dernier est calculé à chaque pas de temps avant le processus d'avancée du vecteur moment magnétique. La méthode consiste à venir ajouter à la pulsation effective réelle, un nombre aléatoire tiré sur l'intervalle

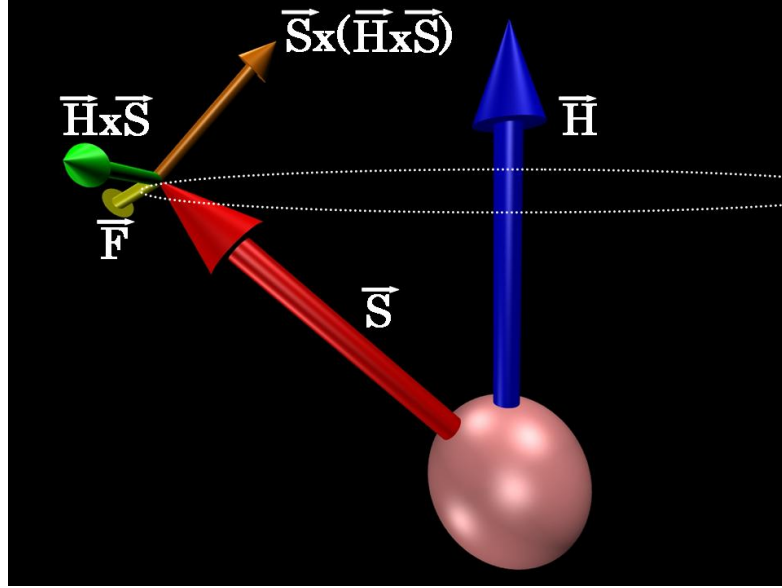


FIGURE 3.2 – Visualisation des forces qui agissent sur le spin de couleur rouge dont la précession autour du champ effectif local en bleu est matérialisée par un cercle en pointillé blanc. Le sens de rotation est donnée par la flèche bleue. L'amortissement est représenté par la flèche orange. La jaune est un exemple de force fluctuante aléatoire.

$[-\sqrt{D}, \sqrt{D}]$. Pour cela, on fait appel à une fonction "rand" correspondant à un bruit blanc. Le coût calculatoire de l'appel à cette fonction est raisonnable, justifiant ainsi numériquement l'hypothèse des petits temps de relaxation.

3.1.4 Définition de la température de spin

En dynamique moléculaire, la température est évaluée à travers le principe d'équirépartition en calculant la valeur moyenne de l'énergie cinétique. La température d'un matériau est ainsi une mesure de l'agitation de ces atomes. La définition de la température dans un système à spin en interaction est beaucoup plus récente [124, 73]. En partant du fait qu'à l'équilibre macroscopique thermodynamique, la température est égale à la différenciation de l'entropie par rapport à l'énergie totale du système, il a été montré que la température d'un système à spin s'écrit [124]. :

$$T = \frac{\hbar}{2k_B} \frac{\langle \sum_i |\vec{s}_i(t) \times \vec{\omega}_i(t)|^2 \rangle}{\langle \sum_i \vec{s}_i(t) \cdot \vec{\omega}_i(t) \rangle} \quad (3.8)$$

où $\langle \rangle$ désigne la moyenne spatiale et temporelle. L'équation 3.8 peut s'apparenter à une énergie cinétique de spin. Dans le cas où le vecteur spin moyen est parfaitement

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

aligné au champ effectif, la température est logiquement nulle à cause du terme de couple au numérateur. Dans le cas où le vecteur spin moyen est transverse au champ effectif, la température du système est infinie. Cela correspond à un état physiquement non atteignable.

3.1.5 Test de la dynamique de Langevin sur un système à spin

Dans cette partie, nous étudions la dynamique de Langevin sur un système à spins, couplés entre eux par un unique échange magnétique, sur un réseau cubique simple de paramètre de maille $a = 2.50\text{\AA}$. L'interaction est limitée aux premiers voisins et l'Hamiltonien du système s'écrit donc :

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j}^N \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (3.9)$$

où J désigne la constante d'échange aux premiers voisins. Elle est ici fixée à 29 meV par liaison. Le but de ce chapitre est d'analyser la dynamique d'aimantation en température lorsque cette dernière est contrôlée de manière stochastique. Pour cela, nous résolvons numériquement l'équation (3.7). Il est à noter que nous utilisons l'algorithme de Suzuki-Trotter pour résoudre cette équation stochastique. Garcia-Palacios *et al*[122] ont souligné la difficulté d'intégration d'une telle équation et ont montré que certains algorithmes étaient plus appropriés. En effet, l'algorithme de Heun est plus stable que celui d'Euler puisqu'il conduit comme il se doit à une solution de Stratanovich. Le schéma d'Euler conduit vers une solution de type îto. En toute rigueur, il faudrait s'assurer que l'algorithme STD2 est en adéquation avec le schéma de Stratanovich employé pour la connexion à la température. Pour ces simulations, nous avons fixé une température cible de 300 K.

La figure (3.3) met en évidence le processus de thermalisation pour différentes valeurs du paramètre d'amortissement. Lorsque ce dernier est faible, c'est à dire inférieur à 0.2, l'état magnétique vers lequel se dirige le système présente la même aimantation spontanée. Pour des valeurs plus importantes de α , l'état magnétique diffère. Cette divergence d'état final pour des grandes valeurs de α s'explique en regardant l'évolution temporelle de la température (voir figure (3.4)). Pour $\alpha > 0.2$, la température de stabilisation du système diffère de la température de consigne. Un α trop grand ne permet pas de converger vers la température canonique souhaitée.

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

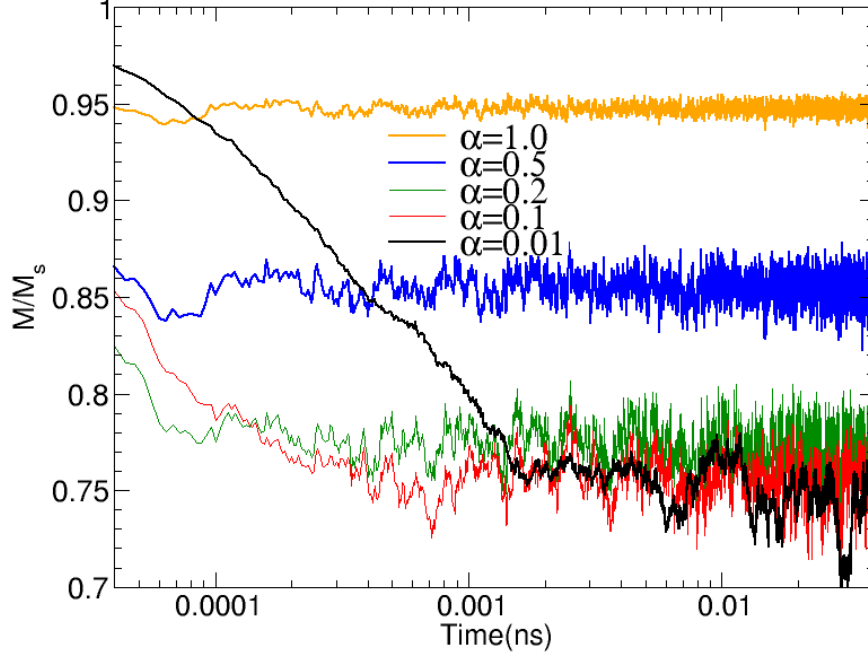


FIGURE 3.3 – Suivi temporel de la norme de l'aimantation pour différentes valeurs du paramètre d'amortissement. Le système est composé de $10 \times 10 \times 10$ spins. La température cible est fixée à 300K

Il est légitime de se demander s'il ne s'agit pas d'une erreur purement d'ordre numérique. Néanmoins, l'état magnétique du système est cependant en accord avec la température microcanonique du système. En effet, la valeur de l'aimantation spontanée à $\alpha = 1.0$ est bien identique à celle correspondant à la température microcanonique du système et obtenue avec $\alpha \ll 1$ (voir figure (3.5)). L'analyse de cette température microcanonique est donc essentielle puisque sans celle-ci on pourrait conclure que les simulations en températures avec des α proches de l'unité donnent des résultats discordant. En effet, la température de Curie obtenue pour de tels α serait tout simplement beaucoup trop grande alors quelle est parfaitement juste en regardant non pas la température canonique mais celle microcanonique. La raison profonde à cela est la violation du théorème de fluctuation-dissipation. α doit en effet être suffisamment petit pour autoriser une balance entre les fluctuations stochastiques et la dissipation apportée au système et satisfaire ainsi l'hypothèse de la succession d'états d'équilibre faite pour extraire le paramètre D (voir annexe C). Le paramètre d'amortissement a donc une borne supérieure à ne pas dépasser pour faire coïncider la température microcanonique à la température canonique. On prendra cette borne comme étant 0.1. Une analyse détaillée de cette température, comme

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

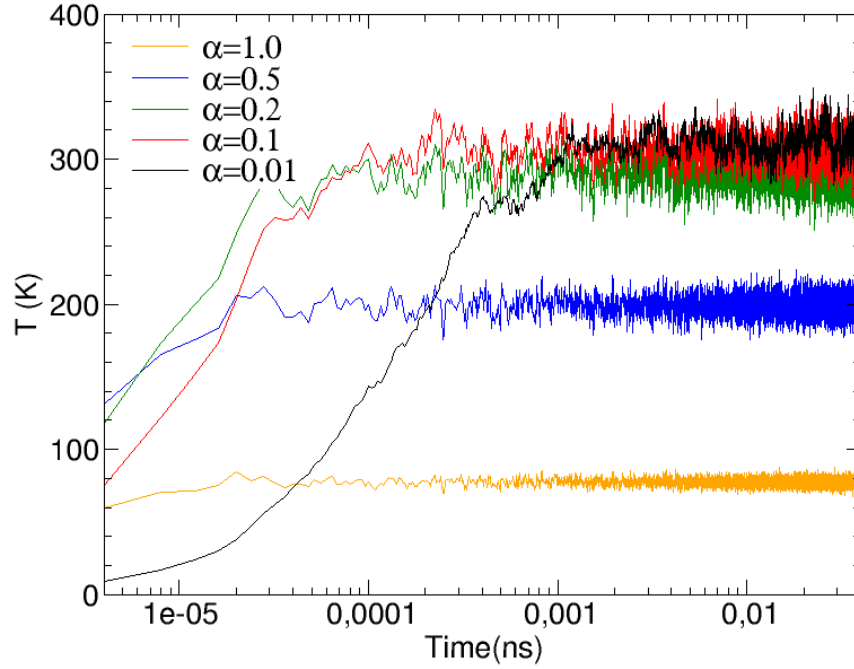


FIGURE 3.4 – Suivi temporel de la température de spin à l’aide de la formule 3.8 pour différentes valeurs du paramètre d’amortissement. La température cible est fixé à 300K pour toutes les valeurs de α .

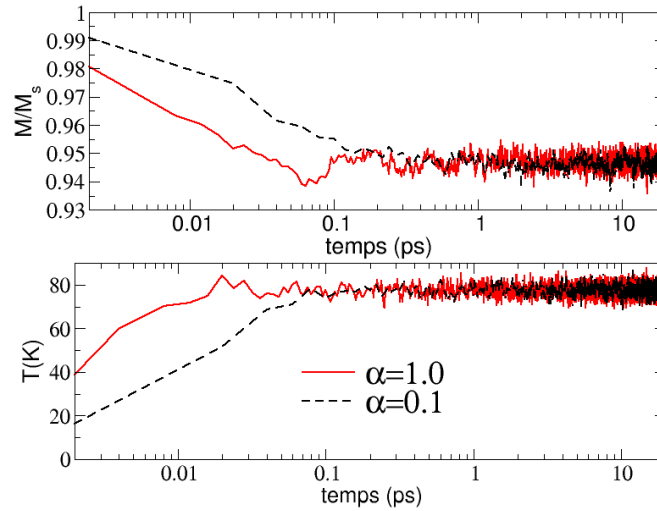


FIGURE 3.5 – Norme de l’aimantation moyenne et température microcanonique du système en fonction de temps pour deux systèmes dont le paramètre d’amortissement vaut 1.0 (courbes rouges) et 0.1 (courbes noires). Les simulations à $\alpha = 1.0$ ont été réalisées avec une température de consigne égale à 300K tandis que pour $\alpha = 0.1$, la température de consigne a été fixée à 77K.

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

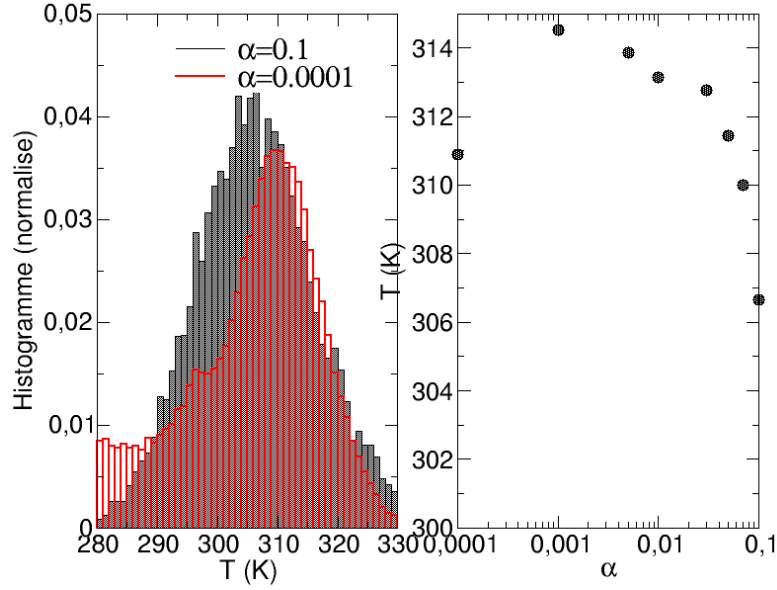


FIGURE 3.6 – Espérance de la température pour différentes valeurs du paramètre d’amortissement α . La température de consigne est 300K.

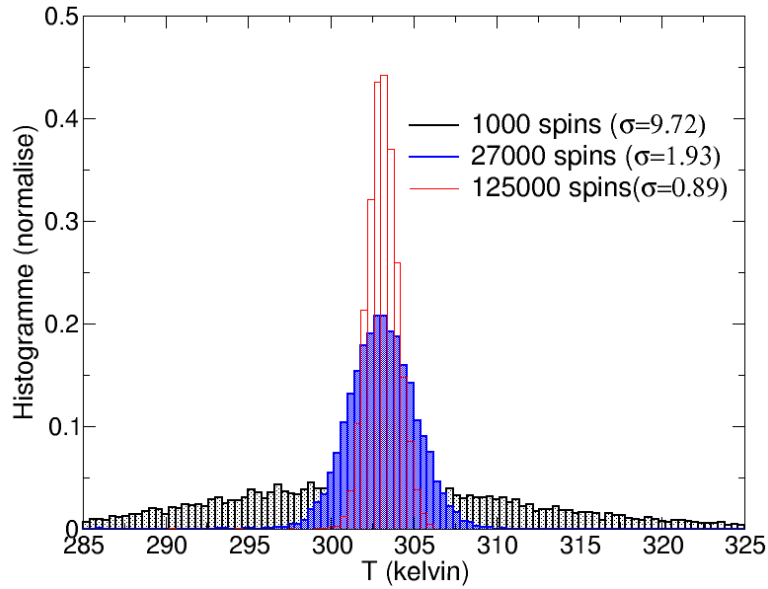


FIGURE 3.7 – Histogramme de la température pour trois systèmes de tailles différentes (10x10x10, 30x30x30 et 50x50x50). L’ajustement a été réalisé par la fonction $(1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp(-(x - \mu)^2/2\sigma^2)$. Pour les 3 systèmes, le paramètre d’amortissement a été fixé à 0.1.

par exemple l’étude de sa distribution (voir figure 3.6), met en évidence l’incapacité à faire converger la température définie par l’équation 3.8 vers la température

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

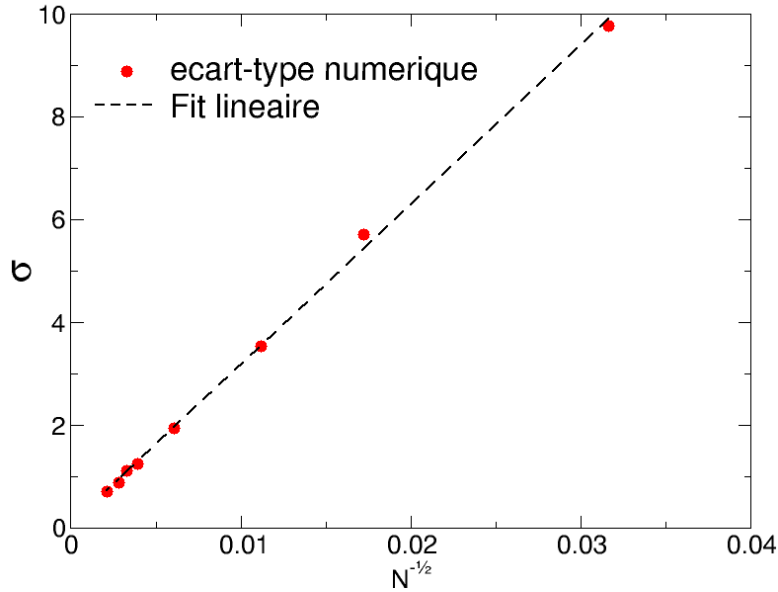


FIGURE 3.8 – Ecart-type fonction de la racine carrée du nombre d’atomes. Pour cette série de calcul, le nombre d’atomes s’étend de 1000 à 216000. Le paramètre d’amortissement est égale à 0.1.

de consigne. Le paramètre d’amortissement a beau être aussi petit que l’on veut la température finale surestime la température cible de quelques pour cents (entre 2 et 4). Plusieurs pistes sont envisageables pour tenter d’expliquer cette différence. La première sont les effets de tailles finies. Plusieurs calculs ont été reconduits sur des systèmes de tailles différentes. La figure 3.7 permet d’écarter cette hypothèse. La valeur moyenne de la température est indépendante de la taille du système. L’écart-type moyen obtenu à partir d’une loi normale⁴ diminue avec le nombre d’atomes conformément au théorème central limite⁵. La figure 3.8 permet de comparer l’écart-type obtenu numériquement à celui extrait de la loi normale. La variation linéaire de l’espérance en fonction de \sqrt{N} prévue par la loi normale est bien respectée. Une autre piste à exploiter est la méthode d’intégration. Rien ne garantit que l’algorithme de décomposition STD2 utilisé converge au sens de Stratanovich. En effet nous avons dérivé la constante D à partir d’une formulation de Stratanovich de

4. En probabilité, on dit qu’une variable aléatoire x suit une loi normale d’espérance μ et d’écart-type σ si cette variable admet pour densité de probabilité la fonction $p(x)$ définie par $p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right)$

5. Ce théorème est l’un des résultats les plus importants de la théorie des probabilités. Étant donnée une suite de variables aléatoires X_i obéissant à une loi normale d’espérance μ et d’écart-type σ , la moyenne expérimentale d’une collection de valeurs $(X_1 + \dots + X_N)/N$ converge vers une loi normale de moyenne μ et d’écart type σ/\sqrt{N} .

3.1. DYNAMIQUE STOCHASTIQUE DE LANGEVIN SUR UN SYSTÈME À SPIN

l'équation de Fokker-Planck. Or il a été montré que tous les algorithmes ne convergent pas vers cette formulation[122]. Dans cette référence, l'approche de Heun a été montrée supérieure à la méthode d'Euler car elles correspondent respectivement à une formulation de Stratanovich et Itô. Nous avons implémenté ces deux méthodes pour tenter d'identifier la source de la divergence entre la température canonique et microcanonique. La courbe (3.9) montre l'histogramme de la température microcanonique obtenus à partir de trois intégrateurs différents (Heun [122], Euler[88] et STD2(formule 2.33)) et avec le même pas d'intégration de 0.02fs. Avec un tel pas d'intégration, on évite les dérives pour de petits temps de simulations. L'algorithme a bien un impact sur la température microcanonique finale. L'algorithme de Heun qui est censé être de type Stratonovich est celui dont la température microcanonique converge le plus vers celle canonique. L'algorithme d'Euler étant de type Itô, est bien le moins précis. L'algorithme de décomposition STD2 se révèle être très proche de celui de Heun. Pour les 3 algorithmes, on observe une divergence entre la température de stabilisation microcanonique et celle de consigne canonique. La dernière hypo-

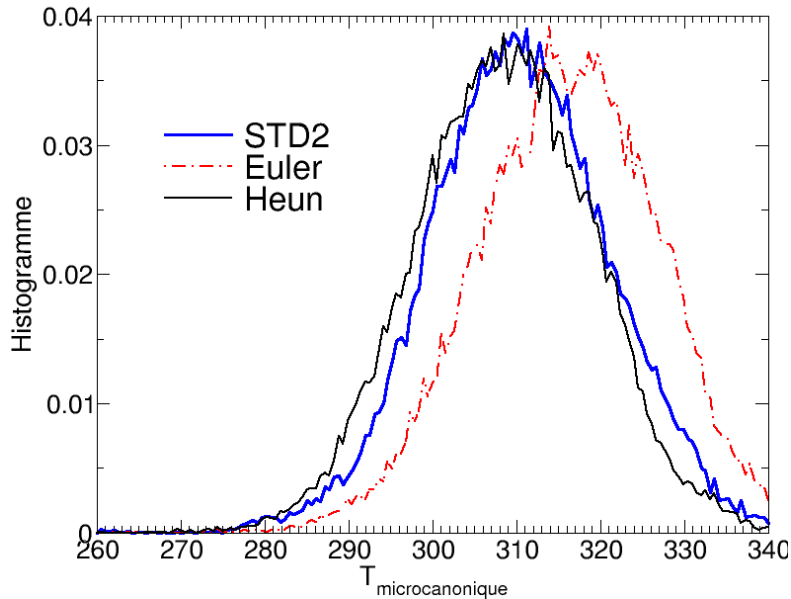


FIGURE 3.9 – Histogramme de la température microcanonique d'un système de 10x10x10 spins en structure cubique simple et soumis à un unique échange magnétique($J=29\text{meV/liaison}$). Le pas d'intégration a été fixé à 0.02 fs. Trois algorithmes ont été testés.

thèse concerne la validité de l'approximation du bruit blanc. En effet l'équation de Landau-Lifshitz stochastique présuppose que le bain thermique agit beaucoup plus vite que le système à spins. Entre chaque pas d'intégration, l'équilibre thermodyna-

3.2. UNE ÉQUATION STOCHASTIQUE AVEC UN BRUIT COLORÉ : DYNAMIQUE DE MIYASAKI-SEKI.

mique est supposé atteint pour autoriser un paramètre d'amortissement constant. Les récentes dynamiques ultra-rapides d'aimantation montrent le contraire[52]. Il serait donc nécessaire d'introduire une autre corrélation du bruit afin d'introduire un temps de relaxation du bain thermique. On parle alors de bruit coloré.

3.2 Une équation stochastique avec un bruit coloré : Dynamique de Miyasaki-Seki.

Une question fondamentale de la physique du solide est de savoir à quelle vitesse l'aimantation peut répondre à une excitation externe. Les récents développements techniques (pompe-sonde, SLAC⁶) ont permis l'exploration de la dynamique d'aimantation à l'échelle de la picoseconde. L'utilisation des puissants lasers femtosecondes a repoussé cette limite à quelques femtosecondes. En effet, lors de tel processus, le temps de relaxation du champ fluctuant ne peut plus être considéré infiniment petit. Les temps de corrélation typique pour un système d'électrons dans un métal est de l'ordre de 10 fs [125]. On cherche désormais à introduire des bruits colorés[47, 126] capable de tenir compte d'un effet mémoire du matériau. Il a été montré qu'introduire un bruit coloré revient à résoudre l'équation de Landau-Lifshitz-Miyasaki-Seki(LLMS).

$$\dot{\vec{s}}_i = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left(\vec{\omega}_i + \vec{\Omega}_i \right) \times \vec{s}_i \quad (3.10)$$

avec

$$\frac{d\vec{\Omega}_i}{dt} = -\frac{1}{\tau_c} \left(\vec{\Omega}_i - \Omega_s \chi^{-1} \vec{s}_i \right) + \vec{R}_i \quad (3.11)$$

où $\Omega_s \chi^{-1}$ désigne la constante de couplage entre le bain thermique et le spin avec $\Omega_s = \gamma \mu_0 M_s$. \vec{R}_i est ici obtenu à partie du théorème de fluctuation dissipation : $\langle \vec{R}_i(t) \rangle = \vec{0}$ et $\langle \vec{R}_i(t), \vec{R}_i(t') \rangle = (2\Omega_s \chi^{-1} k_B T / \hbar \tau_c^2) \delta_{ij} \delta(t - t')$. Dans la limite τ_c tend vers 0, il a été montré qu'on retrouvait l'équation de LL[47]. Dans cette dynamique non-Markovienne⁷, on ajoute au champ effectif un autre champ dont l'évolution est corrélée avec un bruit blanc à la température. Cette méthode est en fait équivalente à corrélée un champ fluctuant avec un bruit coloré de temps de relaxation τ_c . En effet, en partant d'une condition initiale $\vec{\Omega}(0) = \vec{0}$, l'équation (3.11)

6. Stanford Linear Accelerator Center

7. En probabilité, un processus stochastique est un processus de Markov si et seulement si la distribution conditionnelle de probabilité des états futurs, étant donné les états passés et présents, ne dépend en fait que de l'état présent et non pas des états passés (absence de mémoire).

3.2. UNE ÉQUATION STOCHASTIQUE AVEC UN BRUIT COLORÉ : DYNAMIQUE DE MIYASAKI-SEKI.

sans fluctuation admet une solution formelle :

$$\vec{\Omega}_i(t) = \frac{\Omega_s \chi^{-1}}{\tau_c} \int_0^t \exp\left(-\frac{(t-t')}{\tau_c}\right) \vec{s}_i(t') dt' \quad (3.12)$$

Cette solution est intégrable par partie. En la réinjectant dans l'équation (3.10), l'équation de LLG correspondante est :

$$\dot{\vec{s}}_i = \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t) - \Omega_s \chi^{-1} e^{-\frac{t}{\tau_c}} \vec{s}_i(0) \times \vec{s}_i(t) - \Omega_s \chi^{-1} \int_0^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau_c}} \frac{d\vec{s}_i}{dt'} \times \vec{s}_i(t) dt' \quad (3.13)$$

On peut montrer que :

$$\lim_{\tau_c \rightarrow 0} \frac{1}{\tau_c} \int_0^\infty e^{-\frac{(t-t')}{\tau_c}} dt' = \int_0^\infty \delta(t-t') dt' = 1$$

Ainsi dans cette limite ,

$$\dot{\vec{s}}_i \approx \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t) - \Omega_s \chi^{-1} \tau_c \left(\frac{d\vec{s}_i}{dt} \times \vec{s}_i(t) \right) \quad (3.14)$$

De cette manière, on peut donner un lien entre le paramètre d'amortissement de l'équation de LL et la constante de couplage de LLMS puisque $\alpha \approx \Omega_s \chi^{-1} \tau_c$. Au niveau atomique, le paramètre d'amortissement de LL n'est que le produit entre la constante du couplage du spin et son bain thermique et le temps caractéristique du bain thermique. Il a été montré l'importance de l'influence de ce paramètre sur la dynamique ultra-rapide de l'aimantation[126]. Le régime transitoire vers l'état magnétique stable après un pulse laser semble en effet très dépendant de τ_c . Leurs simulations montrent cependant que l'état magnétique final est le même pour tous les τ_c considérés. En tous les cas, une dynamique non-Markovienne passe par l'ajout d'une nouvelle variable dynamique. Dans cette nouvelle dynamique, l'équivalent du paramètre effectif de LLG, est une fonction temporelle dont la signature spectrale est connue[47]. En dynamique moléculaire, ceci fait penser à une méthode déterministe de l'introduction de la température. Dans ce cas précis, la température intervient par l'intermédiaire d'un bruit stochastique au sein de l'équation de la nouvelle variable dynamique. En effet, la fonction d'équilibre de l'équation de Landau-Lifshitz-Miyasaki-Seki ne permet pas de relier la température à la nouvelle variable de manière déterministe car le problème n'a pas été totalement diagonalisé.

Nous avons cherché à résoudre ce système d'équations et vérifier sa validité en regardant l'évolution de la température de spin d'un tel système. Pour cela, les équations

3.2. UNE ÉQUATION STOCHASTIQUE AVEC UN BRUIT COLORÉ : DYNAMIQUE DE MIYASAKI-SEKI.

tions 3.10 et 3.11 sont intégrées au cours du temps à partir d'un algorithme utilisant la décomposition de Suzuki-Trotter. Nous bâtissons un super-vecteur $\vec{\phi}(\vec{s}, \vec{\Omega})$ dont l'avancée temporelle est donnée par :

$$\begin{aligned}\vec{\phi}(t) &= e^{(L_s + L_\Omega)t} \vec{\phi}(0) \\ &= e^{L_\Omega \frac{t}{2}} e^{L_s t} e^{L_\Omega \frac{t}{2}} \vec{\phi}(0) + \mathcal{O}(t^3)\end{aligned}\quad (3.15)$$

où

$$e^{L_\Omega \frac{t}{2}} = e^{L_{\Omega_1} \frac{t}{4}} \dots e^{L_{\Omega_{N-1}} \frac{t}{4}} e^{L_{\Omega_N} \frac{t}{2}} e^{L_{\Omega_{N-1}} \frac{t}{4}} \dots e^{L_{\Omega_1} \frac{t}{4}}$$

et

$$e^{L_s t} = e^{L_{s_1} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} e^{L_{s_N} t} e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_1} \frac{t}{2}}$$

En effet, les \vec{s}_i tout comme les Ω_{s_i} ne commutent pas entre eux et doivent donc subir eux même une décomposition de Suzuki-Trotter pour garantir une erreur en ordre de τ^3 . A Ω constant, l'opérateur de spin est donné par la formule 2.34. Celui de l'avancée temporelle de la nouvelle variable s'écrit à \vec{s} constant :

$$e^{L_\Omega t} \vec{\Omega}_i = \left(\vec{\Omega}_i(0) - \frac{\Omega_s \chi^{-1}}{\tau_c} \vec{s}_i - \tau_c \vec{R}_i \right) e^{-\frac{t}{\tau_c}} + \frac{\Omega_s \chi^{-1}}{\tau_c} \vec{s}_i + \tau_c \vec{R}_i \quad (3.16)$$

Pour tester cette méthode à bruit coloré, nous avons simulé un système cubique simple de $N=10 \times 10 \times 10$ spins en interaction d'échange avec $J = 29 \text{ meV}$ par liaison. Les spins ont été initialement positionnés selon l'axe z avec $\vec{\Omega}(0) = 0$ comme condition initiale. La température canonique du système a été fixée à 300K. Nous avons cherché à étudier la dynamique de ce système pour différentes valeurs de τ_c . Afin de pouvoir faire varier ce paramètre sur une large gamme, le temps d'intégration a été minimisé à 0.01fs. La figure 3.10 apporte la preuve que le système d'équation de Miyasaki-Seki permet de "thermaliser" le système. Plus τ_c est important, plus l'état transitoire est long. Néanmoins, la température de stabilisation du système ne varie que faiblement en fonction de la valeur du τ_c et surestime la température de consigne d'en moyenne 4%. L'équation de Miyasaki-Seki ne permet donc pas de régler le problème de la différence entre température de consigne et température de stabilisation. Elle reste néanmoins très utile pour des simulations de très courtes durées telle que les dynamiques d'aimantation ultra-rapides où l'introduction d'un temps de relaxation thermique est indispensable.

Pour conclure, l'approche stochastique est sans doute la plus simple pour l'intro-

3.2. UNE ÉQUATION STOCHASTIQUE AVEC UN BRUIT COLORÉ : DYNAMIQUE DE MIYASAKI-SEKI.

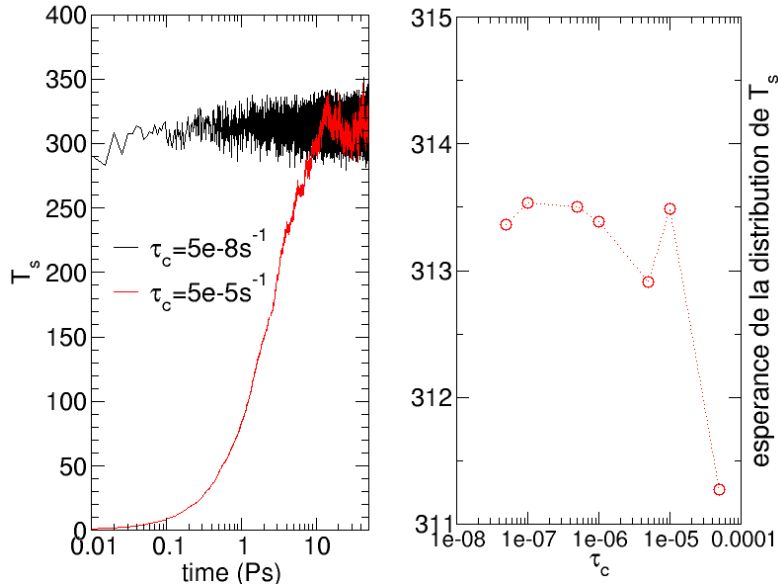


FIGURE 3.10 – Evolution de la température de spin à gauche pour deux valeurs extrêmes de τ_c . A droite est représentée l'espérance de la distribution de cette température en fonction de différentes valeurs de τ_c . La durée de la simulation est de 20ps.

duction de la température dans un système à spin. Elle est rapide à mettre en place et efficace lorsque les processus mis en jeu sont lents (l'ordre de la picoseconde). Cependant, nous avons aussi montré ses limites. Pour faire coïncider température microcanonique et canonique, la vitesse de convergence est limitée par la restriction aux petits paramètres d'amortissement (< 0.1). L'introduction de la température de spin et son analyse temporelle ont montré que les dynamiques utilisant des α plus grands étaient cependant en accord avec la température microcanonique vers lesquels elles convergent. Même pour de petits paramètres d'amortissement, nous avons constaté que la température de consigne n'est que partiellement atteinte avec un bruit blanc. Le recours à un bruit coloré avec l'équation de Miyasaki-Seki n'a pas permis d'y remédier. Pour la simulation de phénomènes ultra-rapides, le domaine de validité de l'approche stochastique Markovienne est dépassé. Les dernières approches non-Markovienne du contrôle de la température dans un système à spin, nous conduisent à nous intéresser à l'écriture d'une méthode déterministe qui suit une distribution de Boltzmann, non plus qu'à l'équilibre, mais à tout temps y compris dans la phase transitoire du système. L'effet mémoire du matériau serait alors préservé dans son intégralité.

3.3 Contrôle de la température d'un système à spin de manière déterministe à partir d'une variable de bain

« Des naifs ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait. »

Oscar Wilde

Dans une approche déterministe, l'ensemble canonique d'un système arbitraire classique de N spins couplé à un bain de température T est simulé en remplaçant l'infinité de degrés de liberté du bain par un nombre n fini de variables supplémentaires. Ceci revient à étendre l'espace des phases à $(3N+n)$ dimensions, dans lequel les équations du mouvement ne sont pas Hamiltoniennes. Dans un système de spins classiques, bien que l'orientation de chaque spin varie en temps, la norme de chacun d'eux est une constante du mouvement. L'équation de LLG ne constitue pas une dynamique Hamiltonienne. En réalité, la structure particulière de cette équation est issue des deux invariants du système qui sont l'énergie et la norme du spin. Ceci conduit à des dynamiques contraintes dans lesquelles les approches conventionnelles basées sur les systèmes étendus échouent[127]. La dynamique Hamiltonienne étendue de Nambu s'applique parfaitement à notre système à spin où les équations du mouvement sont dérivées de deux Hamiltoniens écrits en terme de générateur d'un groupe de Lie. Cette dynamique a le potentiel d'être beaucoup plus rapide qu'une dynamique stochastique où le processus d'activation thermique est de type diffusion. Dans cette partie, la dépendance en température des propriétés magnétiques des matériaux est décrites par un système dynamique composé de N vecteurs de spins interagissant entre eux via un échange magnétique et des variables de frictions.

3.3.1 Équation d'avancée temporelle de la variable démon pour un système de N spin en interaction d'échange.

L'équation sur un spin est écrite à travers un crochet de Poisson en terme de coordonnées non canonique \vec{s}_i ,

$$\dot{s}_i = \{s_i, \mathcal{H}\} = G_i^j(s_k) \omega_j(s_k) \quad (3.17)$$

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

où \mathcal{H} est l'Hamiltonien non-dissipatif du système donné par l'équation (3.9). $G_{ij} = c_{ijk}(s_k)$ est un tenseur de Poisson antisymétrique et ω_j est la pulsation effective donnée par $\omega_j(s_k) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s_i}$. La notation de Einstein est utilisée. Lorsque le tenseur c est équivalent au tenseur antisymétrique de Levi-Civita sur une variété plate pour un triplet d'indices consécutifs (ϵ_{ijk}), l'équation (3.17) est l'équation classique de précession d'un spin autour de sa pulsation effective $\vec{\omega}$. On a $G_i^j(s_k) = \epsilon_i^{jk} s_k$. Pour connecter les spins à un réservoir de température par l'intermédiaire d'une friction, le couplage minimale avec un seul bain de température est donné par l'introduction d'un champ de vecteur \vec{A} tangent à l'espace des phases et une fonction de pseudo-friction $g(\zeta)$,

$$\dot{s}_i = G_i^j(s_k) (\omega_j(s_k) - g(\zeta) A_j) \quad (3.18)$$

À ce stade, g et \mathbf{A} sont arbitraires. Il n'y a aucune restriction sur le choix de la fonction de pseudo-friction et sur le champ de vecteur. L'équation de Landau-Lifshitz n'est en réalité qu'un cas bien particulier de cette équation où g est une fonction linéaire de ζ et $A_i = G_i^j \omega_j$. Une infinité de source de dissipation pourrait être envisagée puisque l'équation (3.18) assure la conservation de la longueur de chacun des spins. La variable de pseudo-friction ζ est communément appelée un "démon" [128].

Pour écrire un système contrôlé thermiquement de manière déterministe, on va chercher à obtenir un système qui vérifie l'équation de continuité de Liouville à chaque instant. Pour cela, nous introduisons une fonction de distribution étendue permettant de décrire un ensemble canonique de spins, de la forme :

$$f((\vec{s}_1 \dots \vec{s}_N), \zeta) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\beta \mathcal{H}(\vec{f}) - \mathcal{G}(\zeta) \right), \quad (3.19)$$

où $\beta = 1/k_B T$, Z est une constante de normalisation et G est une fonction arbitraire de ζ tel que f soit normé. De cette façon, nous pouvons écrire l'équation de continuité de Liouville comme,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial (f \dot{s}_i)}{\partial s_i} + \frac{\partial (f \dot{\zeta})}{\partial \zeta} = 0 \quad (3.20)$$

Cette équation a la propriété de nous conduire, comme dans le cas de Miyasaki-Seki, à l'écriture d'une équation d'évolution sur la variable démon représentant le bain thermique. Dans le cas de Miyasaki-Seki, cette équation ne permet pas de vérifier (3.20) et n'est surtout pas dépendante de la température. Dans notre cas,

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

l'évolution de la variable de bain s'écrit :

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{\partial G / \partial \zeta} \left[\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} + \frac{\partial \dot{s}_i}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^i \dot{s}_i \right], \quad (3.21)$$

où β assure la connexion avec la température du système. Dans cette formulation, l'équation sur le bain se révèle être compliquée à intégrer puisque celle-ci est auto-cohérente. L'équation différentielle (3.21) est simplifiée en imposant,

$$\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = 0 \quad (3.22)$$

Il est important de préciser ici que cette condition implique la violation du conservation du volume total de l'espace des phases. Ce raisonnement suit strictement l'idée originale de Kusnezov et Bulgac [127] qui ont démontré à travers cette hypothèse la possibilité d'écrire une équation du mouvement sur la variable de bain pour générer un ensemble canonique. Il a été montré par Plastino *et al* [129] qu'on pouvait étendre cette idée à une théorie avec une préservation du volume total de l'espace des phases. Pour cela, ils ont introduit une nouvelle constante du mouvement connectée au principe de maximum entropie. A notre connaissance, cette dernière approche n'a jamais été testée sur un système à spin. Dans l'hypothèse (3.22), on a :

$$\dot{\zeta} = -G_i^j \frac{g(\zeta)}{\partial G / \partial \zeta} \left(\frac{\partial A_j}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^i A_j \right), \quad (3.23)$$

où $\frac{g(\zeta)}{\partial G / \partial \zeta}$ implique $g(\zeta) \propto \partial G / \partial \zeta$ pour satisfaire la condition (3.22). Nous avons fait le choix de particulariser la fonction g à $g(\zeta) = \zeta$. La fonction G est donc donnée par $G(\zeta) = \frac{Q\zeta^2}{2}$ où Q est une constante qu'on pourrait apparenter à une masse contrôlant le thermostat. Ainsi l'équation (3.21) devient :

$$\dot{\zeta} = -\frac{G_i^j}{Q} \left(\frac{\partial A_j}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^i A_j \right), \quad (3.24)$$

A ce stade, le champ de vecteur \vec{A} est toujours arbitraire. Dans le cas de l'amortissement de Landau, le champ de vecteur s'écrit $A_j = G_i^j \omega_i$ où ω_i est la pulsation effective du système considéré. Cet amortissement conduit dans le cas d'une interaction interne de type échange magnétique, à une équation d'évolution du démon

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

de la forme :

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} (-3\omega^i s_i + \beta\hbar(\omega^i \omega_i - (\omega^l s_l)^2)) \quad (3.25)$$

Le système d'équation permettant de contrôler de manière déterministe un système de N spins en interaction d'échange magnétique entre eux se résume donc à :

$$\begin{cases} \dot{s}_i = G_i^j(s_k) (\omega_j(s_k) - \zeta G_j^l \omega_l) \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{Q} (-3\omega^i s_i + \beta\hbar(\omega^i \omega_i - (\omega^l s_l)^2)) \end{cases}$$

3.3.2 Équation d'avancée temporelle de la variable démon pour un système de N spin soumis uniquement à un champ magnétique extérieur.

Dans ce cas précis, les spins sont en précession autour du champ magnétique statique de Zeeman. L'Hamiltonien du système s'écrit donc $\mathcal{H} = -\hbar g \mu_B B_i s^i$. Cette fois-ci, l'hamiltonien dépend du spin linéairement. Cette propriété va engendrer une équation du mouvement de la variable de bain quelque peu différente de celle où les spins interagissent entre eux via l'échange. Le système d'équation pour un système de N spins soumis uniquement à un champ magnétique extérieur devient :

$$\begin{cases} \dot{s}_i = G_i^j(s_k) (\omega_j(s_k) - \zeta G_j^l \omega_l) \\ \dot{\zeta} = \frac{1}{Q} (-2\omega^i s_i + \beta\hbar(\omega^i \omega_i - (\omega^l s_l)^2)) \end{cases}$$

3.3.3 Méthode numérique

La programmation d'une méthode déterministe du contrôle de la température dans un code de dynamique de spin nécessite quelques changements notoires dans le schéma numérique. Tout d'abord ce n'est plus une équation différentielle à résoudre mais un système de deux équations différentielles. Nous allons profiter au maximum de l'algorithme discuté dans le premier chapitre. En utilisant la décomposition de Suzuki-Trotter, l'intégration de ces deux variables devient relativement simple. On va appliquer un jeu de rotations successives au système en découplant la partie spin de la partie démon. Quand les spins et la variable de friction varient temporellement, il est commun de bâtir un supervecteur $\vec{\Phi}$ à $3N+1$ composantes, constitué d'un jeu

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

de variables microscopiques $(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N, \zeta)$. L'évolution en temps de $\vec{\Phi}$ est donnée par :

$$\begin{aligned}\vec{\phi}(t) &= e^{(L_s + L_\zeta)t} \vec{\phi}(0) \\ &= e^{L_\zeta \frac{t}{2}} e^{L_s t} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} \vec{\phi}(0) + \mathcal{O}(t^3) \\ &= e^{L_\zeta \frac{t}{2}} \underbrace{e^{L_{s_1} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} e^{L_{s_N} t} e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_1} \frac{t}{2}}}_{\approx e^{L_s t}} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} \vec{\phi}(0) + \mathcal{O}(t^3)\end{aligned}\quad (3.26)$$

où L_s et L_ζ sont respectivement les opérateurs de Liouville du spin et du bain thermique. L'algorithme est en ordre de τ^3 dans cette configuration. Un ordre de τ^5 peut être facilement atteint en appliquant un autre jeu d'exponentielles (voir (2.32)). Reste à évaluer l'application de chacun de ces propagateurs sur le vecteur $\vec{\Phi}$. $e^{L_s t} \vec{s}(0)$ est connue exactement à partir de la formule (2.34). $\dot{\zeta}$ étant indépendant de ζ en raison de la condition (3.22), l'application du propagateur sur la variable démon est donnée exactement par :

$$e^{L_\zeta t} \zeta(0) = (1 + t L_\zeta) \zeta(0) = \zeta(0) - t G_i^j \left(\frac{\partial A_j}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^i A_j \right) \quad (3.27)$$

Soit un temps d'intégration τ , à chaque pas de temps, la variable de friction ζ est donc avancée au temps $\tau/2$ en supposant les spins constants. Les spins tournent ensuite autour de leur champ effectif avec le paramètre d'amortissement constant ζ . Ils sont avancés au temps τ . La variable ζ est ensuite ré-avancée d'un temps $\tau/2$ avec l'hypothèse des spins constants. A la fin de cette opération, les $3N+1$ degrés de liberté sont au temps τ et l'opération est répétée jusqu'à atteindre le temps de simulation désiré.

3.3.4 La température d'un système déterministe

Dans la section précédente, nous avons dérivé la température d'un ensemble de spin en appliquant le théorème de fluctuation-dissipation. De cette manière, nous avons défini une température "cinétique" de spin (3.8). Dans un système déterministe, cette même température est facilement retrouvable. L'équilibre est atteint lorsque le système à spin est totalement "thermalisé". Ce chemin vers l'équilibre se traduit donc par une variable de bain ζ qui fluctue de moins en moins. L'équilibre sera véritablement atteint lorsque $\dot{\zeta} = 0$. L'équation (3.25) conduit naturellement

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

grâce à sa dépendance en β à la définition :

$$\begin{aligned} T_s &= \frac{\hbar(\omega^i \omega_i - (\omega^l s_l)^2)}{3k_B \omega^j s_j} \\ &= \frac{\hbar A^s i A_i}{3k_B \omega^j s_j}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Cette définition de la température est équivalente à celle énoncée par [124] dans la limite d'un grand nombre de spins (voir équation (3.8)). Pour cela, ils ont appliqué à un système à spin l'approche géométrique de Rugh, basée sur la définition standard de la température, c'est à dire l'entropie versus l'énergie[130].

Il est intéressant de noter que la définition de la température diffère dans le cas où l'Hamiltonien ne dépend pas explicitement du spin. Dans le cas d'une unique interaction de Zeeman, l'équation (3.26) fournit une température de la forme,

$$T_s = \frac{\hbar(\omega^i \omega_i - (\omega^l s_l)^2)}{2k_B \omega^j s_j}. \quad (3.29)$$

Cette équation coïncide exactement avec (3.8) dont la détermination a été faite à partir de l'hypothèse d'un champ effectif indépendant de \vec{s} dans l'équation de Fokker-Planck.

3.3.5 Dynamique d'un système à spin dans un champ uniforme

Considérons un système de 10^3 spins classiques localisés sur un réseau cubique simple. Nous résolvons le système d'équations (3.26) à l'aide de l'algorithme (3.27). Les paramètres sont $A_i = G_i^j \omega_j$, $g(\zeta) = \zeta$, $Q = 60\pi$, $T=150$ K et $\mathcal{H} = -\vec{\hbar} g \mu_B B^i s_i$. Le champ externe est appliqué suivant l'axe \vec{z} du système et la configuration de spins initiale est ferromagnétique suivant \vec{x} . Avec une amplitude de $B = 1.0T$, nous avons suivi au cours du temps l'évolution des trois composantes moyennes de l'aimantation. La figure (3.11) montre que l'amortissement du système est nul. Les spins sont en rotation cohérente autour du champ. Le portrait de phase de la variable de bain ζ se révèle être un bon outil pour analyser le comportement du système. Nous avons tracé ce dernier pour 6 températures. Les courbes de la figure (3.12) montrent des orbites fermées pour toutes les températures. Cependant, l'allure du portrait de phase diffère en fonction de la température. Pour des valeurs de température supérieure à 5K,

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

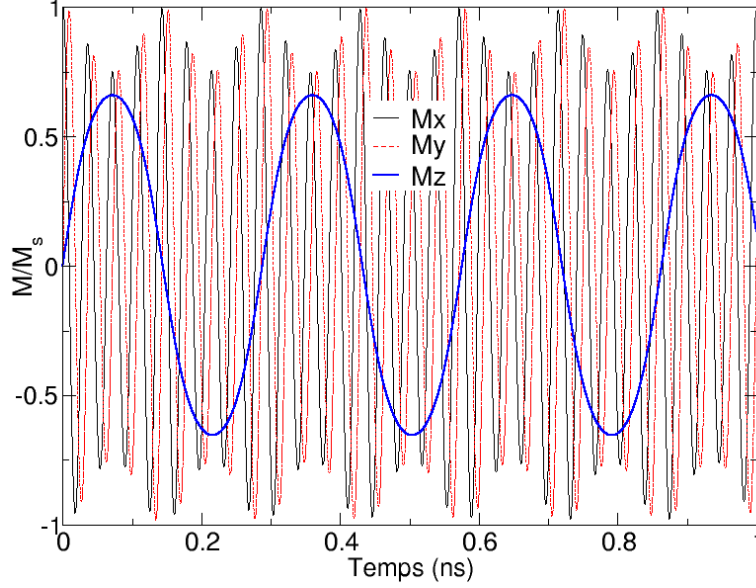


FIGURE 3.11 – Suivi temporelle des trois composantes de l'aimantation pour un champ externe transverse de 1.0 Tesla.

les orbites sont des ellipsoïdes. Ces orbites sont d'ailleurs la caractéristique d'un oscillateur harmonique non-amorti. Pour des plus petites températures, les orbites perdent leur caractère ellipsoïdale. En dérivant temporellement une nouvelle fois la deuxième équation de (3.26), on obtient :

$$\ddot{\zeta} = -\frac{2A_m A_m}{Q}(1 + \beta \hbar \omega_i s_i) \zeta \quad (3.30)$$

Cette équation est bien l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique classique de pulsation $\sqrt{\frac{2A_m A_m}{Q}(1 + \beta \hbar \omega_i s_i)}$. Cette pulsation est une fonction temporelle et ne tend vers une constante que dans la limite $\beta \hbar \omega_i \rightarrow 0$. Ceci a lieu pour des petites valeurs de champ où pour une température élevée. De cette manière, les fluctuations temporelles de la pulsation sont petites donnant ainsi l'illusion d'avoir une véritable orbite fermée de forme ellipsoïdale pour le portrait de phase. Lorsque la température s'abaisse où le champ augmente, la pulsation devient une véritable fonction du temps avec de plus amples oscillations. De cette manière, le portrait de phase ne ressemble plus à une ellipse comme le montre la figure (3.12). En conclusion, une dynamique déterministe ainsi écrite ne permet pas de construire un système à spin amorti dans un unique champ constant. La température d'équilibre qui a été définie (3.29) n'est donc jamais atteinte. L'hypothèse (3.22) est trop restrictive dans le cas

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

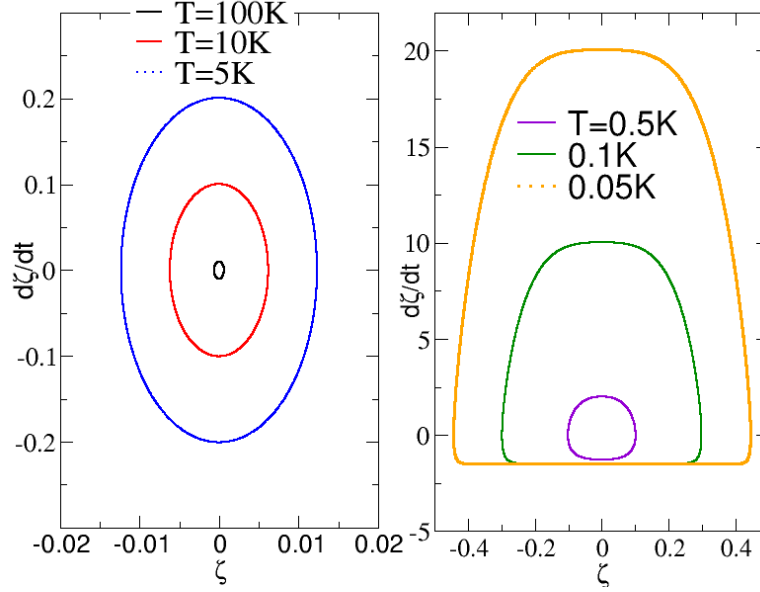


FIGURE 3.12 – Portrait de phase de la variable de bains pour 6 valeurs de températures (0.05 à 100 Kelvin). Un champ externe suivant z et d'intensité 1T est appliqué au système. Les spins sont initialement transverses au champ magnétique. Le temps d'intégration a été fixé à 2fs.

d'un champ magnétique externe.

3.3.6 Dynamique d'un système à spin dans un champ d'échange magnétique à l'aide d'une unique variable.

Considérons un système de $N=30^3$ spins sur un réseau cubique simple où le paramètre d'échange est fixé aux premiers voisins à $J=21\text{meV}$ par liaison. Le même champ de vecteur $A_i = G_i^J \omega_j$ a été imposé. Les paramètres de la simulation sont $g(\zeta) = \zeta$ et $Q = 600\pi N$. Les conditions périodiques de bords ont été appliquées. Le temps d'intégration du système a été fixé à 0.2 fs pour capturer la fréquence propre de l'échange magnétique. A l'instant initial, tous les spins sont dans un état ferromagnétique selon z . La résolution du système d'équation (3.26) à partir de l'algorithme (5.1) va nous permettre de discuter de la phase transition vers l'équilibre d'un tel système par une approche déterministe. Pour cela, il est intéressant de regarder en détail l'évolution de la variable de bain. Comme le montre la figure (3.13), la pseudo-friction tend progressivement vers zéro à temps long. Le portrait de phase de cette variable présente un attracteur en $(\zeta = 0, \dot{\zeta} = 0)$, voir figure (3.14). Les fluctuations de la variable ζ représentées sur la courbe de gauche de la figure

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

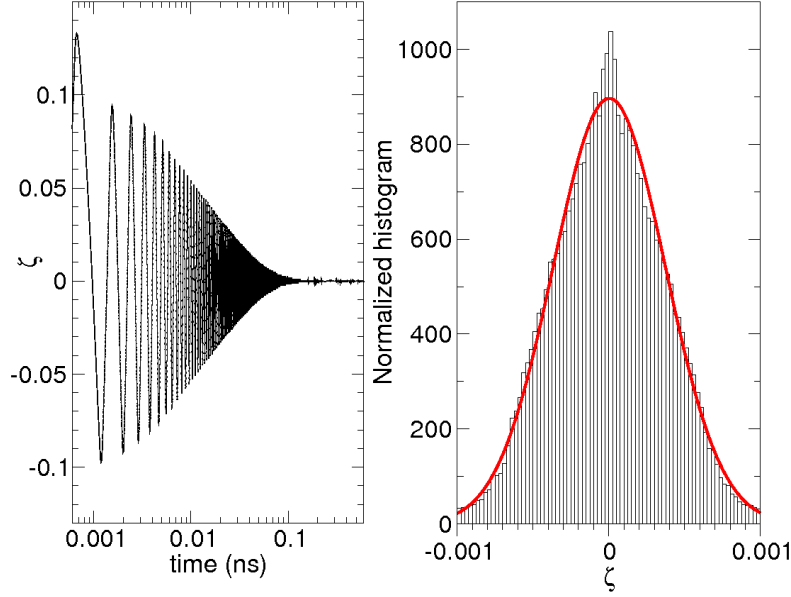


FIGURE 3.13 – Évolution temporelle de la pseudo-friction ζ dans une approche déterministe de la dynamique de spin. La distribution de la fonction ζ est ajustée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 8.5×10^{-4} . La température de consigne est 150K.

(3.13) montre que cette variable démon agit comme une pompe capable de fournir ou pomper de l'énergie interne au système à spins. Ce comportement dans le régime transitoire est cependant contraire au second principe de la thermodynamique puisqu'il correspond à une succession d'accroissements et de pertes de désordre dans le sous-système à spins. L'amplitude des oscillations de la variable ζ est directement liée à la valeur de la pseudo-masse Q . Plus Q est grand, plus celles-ci sont petites. A chaque pas de temps, la valeur ζ est réévaluée et avancée menant ainsi à l'histogramme de la figure (3.13). Ce dernier correspond tout simplement à la distribution thermique du système. En accord avec l'hypothèse $G(\zeta) = \frac{Q\zeta^2}{2}$, la distribution de la variable démon est bien gaussienne. Sa largeur à mi-hauteur théorique est évaluée à $2\sqrt{2\ln(2)/Q} \approx 3.3 \times 10^{-4}$. Dans notre simulation de 0.6 ns, cette largeur à mi-hauteur est estimée à 8.5×10^{-4} . Cette écart est attribué à une durée de simulation trop courte pour restituer la véritable gaussienne.

Une formulation stochastique ou déterministe d'une dynamique de spin ne conduit clairement pas vers la même dynamique. Dans le cas stochastique, la pseudo-friction est une constante, sa signature spectrale est donc nulle. Dans le cas déterministe, le système est couplé à réservoir à travers une fonction dynamique $g(\zeta) = \zeta$. Contrairement au cas stochastique, à l'équilibre, l'amortissement devient naturellement nul.

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

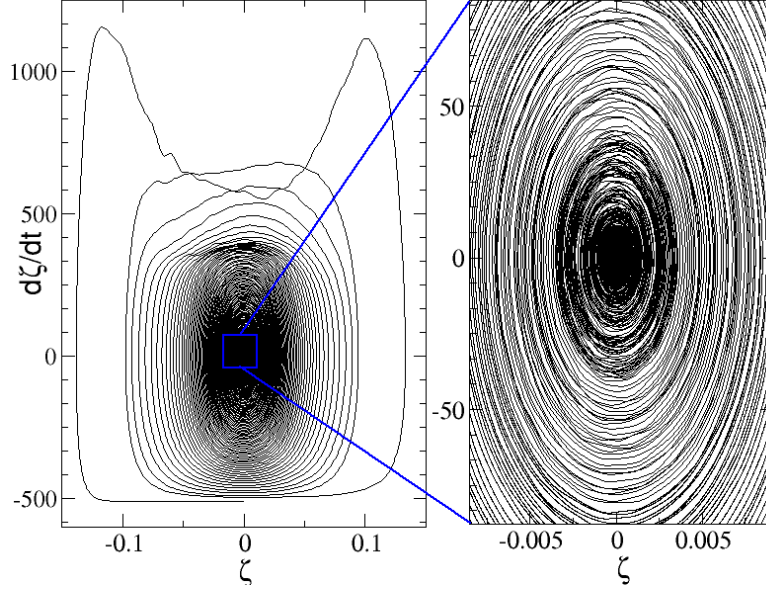


FIGURE 3.14 – Portrait de phase de la pseudo-friction.

Lorsqu'on compare deux méthodes de contrôle de la température, il est nécessaire de comparer l'évolution temporelle la température. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs simulations pour deux températures de consignes différentes (150 et 300K). Etant initialement dans un état ferromagnétique, la température cinétique des spins à $t=0$ est exactement nulle. La figure (3.15) montre l'évolution de la température en fonction de la nature du thermostat. Dans une approche stochastique ($\zeta = 0.1$), le système est chauffé petit à petit par diffusion jusqu'à atteindre asymptotiquement la température de consigne [131]. On peut noter des fluctuations de température autour de la température d'équilibre dues aux effets de taille finie. Ceux-ci peuvent d'ailleurs être réduit en $N^{-1/2}$. Dans le cas d'une dynamique déterministe, la température cible est atteinte après de multiples successions de chauffage et refroidissement. Durant la phase d'équilibre, la température définie par l'équation (3.8) devient négative. Elle correspond à une phase où une majorité de spins sont en opposition du champ effectif. Mise à part ce régime transitoire, les deux méthodes convergent à temps long vers la même température canonique. Il est important de noter que le régime transitoire est beaucoup plus court pour une simulation stochastique. La convergence de $\dot{\zeta}$ vers l'attracteur est lente comme le montre la figure (3.14). Le nombre d'orbite dans ce régime transitoire est beaucoup trop nombreux pour lutter contre le caractère diffusif de la méthode stochastique. Ce problème se voit facilement en regardant la trajectoire temporelle d'un spin (voir figure (3.17)). Dans le cas d'une approche

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

déterministe, la trajectoire occupe une grande partie de la sphère tandis que dans le cas stochastique seul un petit cône de la sphère est exploré. Pour diminuer ce nombre d'orbites, il suffirait de diminuer la valeur du paramètre Q afin d'augmenter l'amplitude de ζ et ainsi accroître la convergence vers l'état d'équilibre. Hors une diminution significative de Q , entraîne une diminution du temps d'intégration pour éviter la propagation d'erreur numérique. Il n'y a donc aucun gain numérique à diminuer Q . Une des conclusions importantes de la dynamique stochastique est son

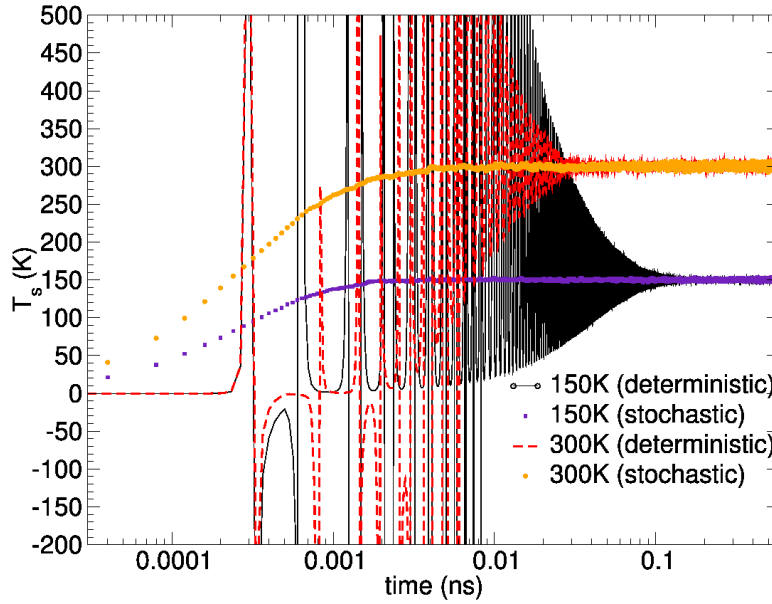


FIGURE 3.15 – Evolution temporelle de la température de spin définie par la formule (3.8) pour deux températures. Dans les deux cas, la dynamique stochastique est comparée à la dynamique déterministe. Dans le cas stochastique, le paramètre d'amortissement est fixé à 0.1.

incapacité à se diriger vers la température cible. Dans tous les cas, la température d'équilibre surestime la température de consigne. Dans le cas d'une dynamique déterministe, l'espérance de la distribution thermique représentée sur la figure (3.16) est égale à la valeur de la température cible. Par conséquent, le système d'équation (3.26) conduit à un meilleur contrôle de la température.

On vient de montrer qu'une approche déterministe de la température cinétique conduisait vers la température cible. On doit maintenant s'intéresser à l'état d'équilibre magnétique du système. En effet, il est bien connu que l'aimantation moyenne d'un système décroît avec la température. Il est donc bon d'analyser et de comparer la courbe d'aimantation fonction de la température pour les deux approches. Pour plusieurs températures et toujours pour le même système, nous avons suivi

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

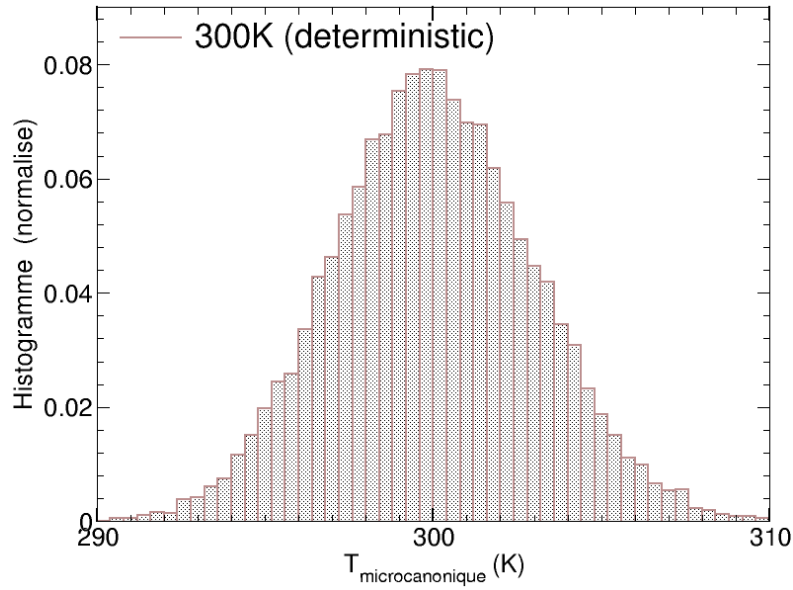


FIGURE 3.16 – Histogramme de la température cinétique pour une simulation avec $T=300\text{K}$. La distribution est parfaitement centrée à 300K .

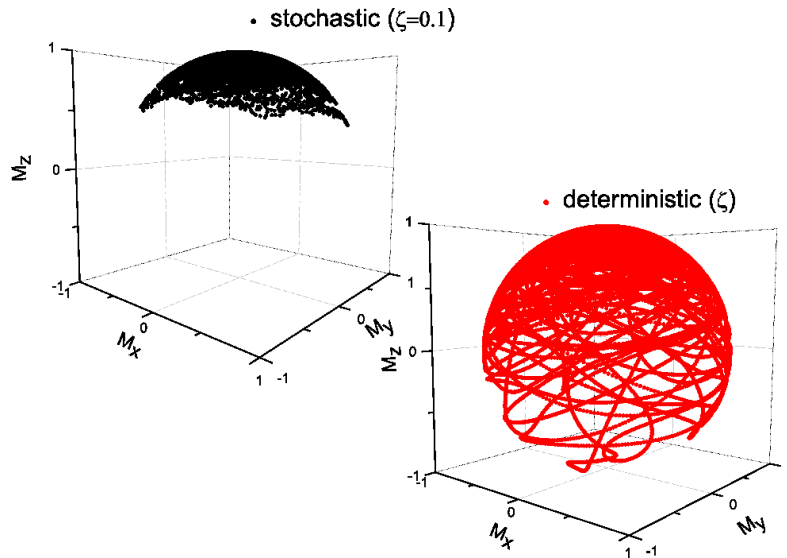


FIGURE 3.17 – Evolution temporelle d'un spin durant une simulation de 1ns à $T=150\text{K}$. Les spins étaient initialement dans un état ferromagnétique le long de l'axe z . La trajectoire de ce spin est extraite à droite d'une approche stochastique à ζ constant et fixé à 1 et à gauche d'une approche déterministe.

temporellement la trajectoire des composantes de l'aimantation moyenne définie par $\vec{m} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$. La norme de ce vecteur $|\vec{m}|$ est distribuée de manière gaussienne avec une espérance et un écart-type. La figure (3.18) reporte la dépendance de cette

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

espérance avec son écart type en fonction de la température cible. L'accord entre les deux méthodes est clairement montré. Une analyse détaillée de ces différents points conduit à montrer une légère sous-estimation de la méthode stochastique. Cette sous-estimation peut être facilement reliée à la surestimation de la température à partir de la méthode stochastique. Tous ces points ont été ajustés par une courbe issue de l'approximation en champ moyen d'un modèle classique d'Heisenberg. L'aimantation suit alors une décroissance de la forme ($m = \mathcal{L}(3T_c m/T)$) où \mathcal{L} est la fonction de Langevin. Un facteur de translation de 0.72146 a été appliqué à cette théorie pour coller à la géométrie cubique simple et à la taille finie du problème. Ce facteur a été appliqué en accord avec la littérature qui répertorie les problèmes de la surestimation de T_c par une méthode de champ moyen[132]. Une dépendance aux

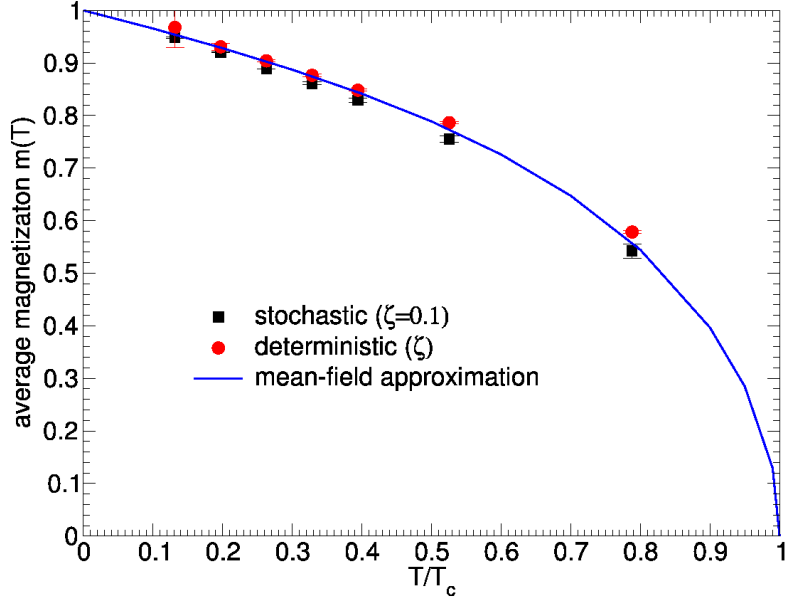


FIGURE 3.18 – Aimantation versus température par deux approches différentes (stochastique en noir et déterministe en rouge). La ligne bleue est une courbe d'aimantation en champ moyen translatée. Système de $N=30^3$ spins avec $J=21\text{meV/liaison}$.

conditions initiales a été clairement constatée. L'état magnétique final dépend du chemin suivi de la trajectoire dans l'espace des phases. La courbe d'aimantation en température de la figure (3.18) a donc été obtenue en ajustant les conditions initiales à la température cible. Nous avons considéré que plus la température de consigne est élevée, plus le système devait se trouver dans un état désordonné correspondant à une température microcanonique élevée. Cette méthode suppose d'avoir au préalable une petite idée de la courbe d'aimantation en température. On peut pour cela partir d'une distribution de \vec{m} en champ moyen.

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

Si le jeu d'équation permet une cinétique ergodique, l'état final de l'aimantation obtenue ne dépend pas des conditions initiales donc de la direction initiale des spins du système. Kuznesov et Bulgac ont montré que dans le cas deux spins en interaction d'échange avec trois pseudo-frictions, la déviation entre la distribution d'équilibre et celle calculée est très faible[133]. Nos simulations ne sont malheureusement pas aussi ergodiques.

La figure (3.19.a) montre la sensibilité de l'état magnétique final à l'état initial. Bien que les températures de stabilisation soient identiques, l'état vers lequel se dirige le système est différent. Ces simulations ont été réalisées avec un temps d'intégration similaire. Seule la configuration initiale des spins les distinguent. De manière générale, plus l'état initial est proche du "véritable" état final, plus la convergence cet état est meilleure.

La figure (3.19.b) montre une différence d'amplitudes d'oscillation de la variable de bain en fonction de la configuration initiale de spin. En recoupant avec la figure (3.19.b), on remarque que les oscillations de ζ doivent être d'autant plus importantes que la situation initiale est éloignée de la situation finale pour que l'état magnétique final corresponde à celui obtenu de manière stochastique. Ainsi l'amplitude des oscillations de ζ joue un rôle sur l'état magnétique final. On conclut qu'il faudrait la maximiser permettant ainsi d'accroître la vitesse de convergence vers l'état magnétique final et de rendre le problème indépendant des conditions initiales. Une étude sur l'état magnétique final fonction de la valeur de la variable de bain à temps zéro permet d'éclaircir cela. Pour cela, en considérant le même système que précédemment, nous avons fait varier la valeur de $\zeta(0)$ pour une température cible de 150K. Le diagramme d'état (3.20) montre ce qu'on appelle une "langue d'Arnold" [134]. Dans le domaine des systèmes dynamiques, ce terme est employé pour caractériser une carte des conditions initiales menant à un état physique donné. Il se trouve que dans certains systèmes chaotiques, cette carte est en forme de langue, d'où son appellation. A cette température de 150K, la courbe de Langevin conduit vers M/M_s de 0.79. La figure (3.20) montre que le choix de la valeur de bain initiale a un fort impact sur le chemin suivi par l'aimantation. Pour $|\zeta(0)| < 0.1$, l'état magnétique final ne correspond pas à celui obtenu par la voix stochastique. Les oscillations de la pseudo-friction ζ de baigns ne deviennent suffisantes qu'à partir de $|\zeta(0)| \approx 0.1$. On pourrait donc penser que toutes valeurs supérieures à 0.1 permettraient de se diriger vers le bon état. Or pour $|\zeta(0)| > 0.2$, l'état magnétique final n'est pas celui de champ moyen. Cette fois-ci cette divergence peut s'expliquer par un argument

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

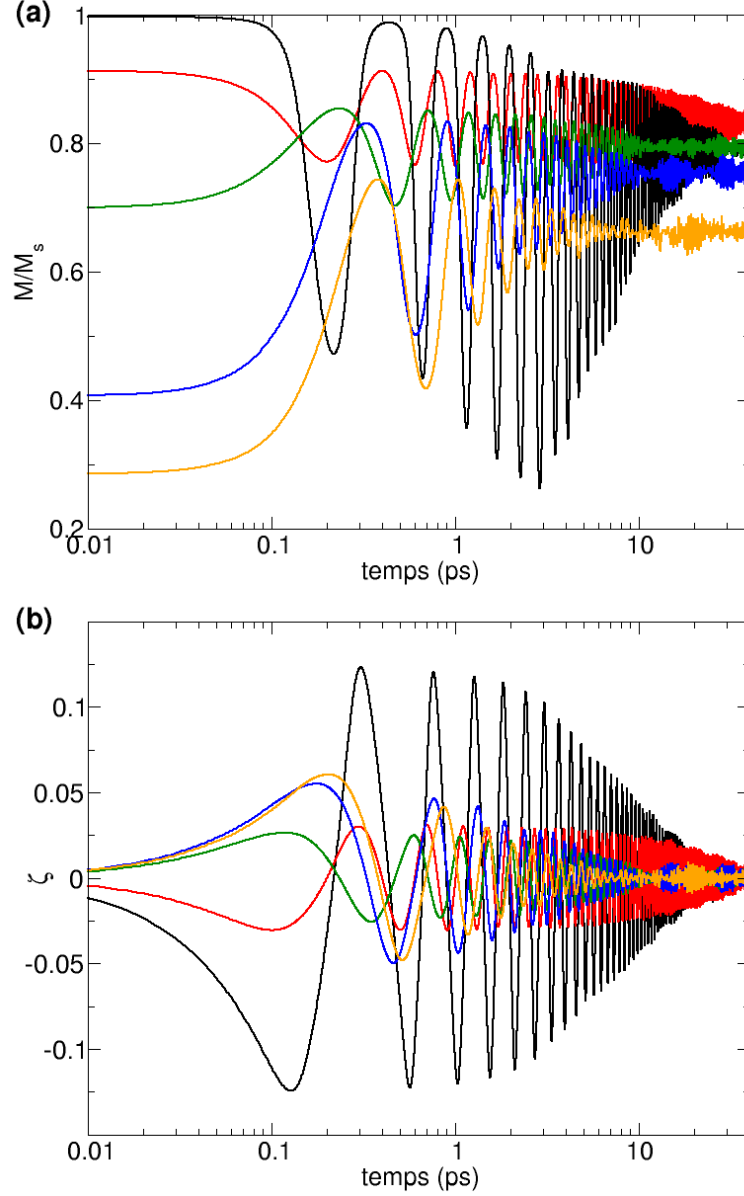


FIGURE 3.19 – (a) : Norme de l'aimantation moyenne au cours du temps obtenue à partir d'une approche stochastique (en noire) où d'une approche déterministe (les autres). Chacune des courbes déterministes se distinguent par la valeur initiale de l'aimantation moyenne. Système de $N=8 \times 8 \times 8$ spins avec $J=21\text{meV}/\text{liaison}$. La température est de 150K , $\zeta(0) = 0$ et $dt = 2e - 7 \text{ ns}$. (b) : Pour le même système, l'évolution de ζ au cours du temps. Le code couleur est identique à la figure (a).

purement numérique. En effet, pour de telles valeurs de paramètre d'amortissement ζ , l'intégrateur atteint ses limites. Il est d'ailleurs possible d'accroître cette borne supérieure en considérant des intégrateurs d'ordre plus élevé 2.32. En fixant $\zeta(0) = 0.1$,

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

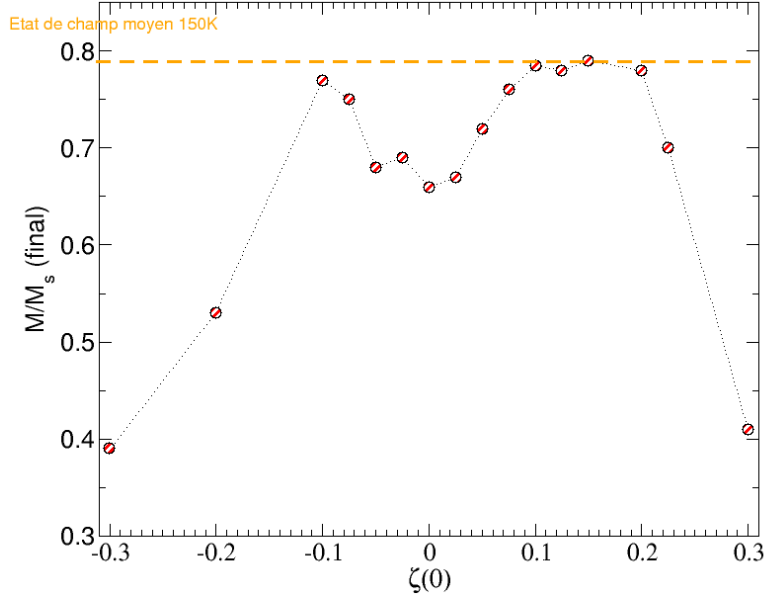


FIGURE 3.20 – Aimantation moyenne à l'équilibre extraite de l'espérance d'un ajustement gaussien de sa distribution pour différentes valeurs initiales de la variable de bain ($\zeta(0)$).

il est bon de vérifier l'indépendance aux conditions initiales. Pour cela, les mêmes simulations que celles de la figure (3.19.a) ont été reconduites avec ce paramètre d'amortissement. Les résultats sont présentés sur la figure (3.21) et soulignent une amélioration de la dépendance aux conditions initiales. En effet, pour cette température, l'état magnétique final est le même pour toutes les simulations dont la valeur moyenne de l'aimantation est initialement supérieur à 0.4. Néanmoins, ces simulations soulignent une incapacité à converger vers le bon état magnétique pour des valeurs de température trop élevées c'est à dire pour un M/M_s trop petit. Cette dépendance aux conditions initiales est accentuée par l'incapacité à s'approcher de la T_c . Pour des valeurs de $T/T_c > 0.7$, l'état magnétique stabilisé ne correspond pas à celui obtenu de manière stochastique. Avec cette méthode déterministe, l'état paramagnétique n'est même pas atteignable. Ce comportement est caractéristique d'un manque d'exploration de l'espace des phases.

Le système de spins que nous considérons diffère du rotateur classique traité par Kuznesov et Bulgac par son nombre de degrés de liberté. Ils ont 3 bains thermiques pour 6 degrés de liberté. Dans notre cas, on a un bain thermique pour 81000 degrés de liberté. Par conséquent, avec un bain thermique ζ et un échange isotrope, notre méthode déterministe ne se dirige que vers un minimum local du potentiel

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

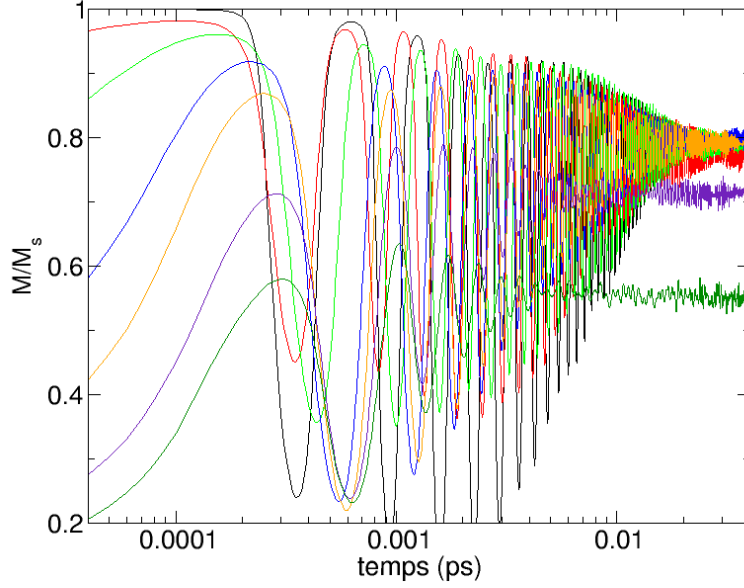


FIGURE 3.21 – Evolution temporelle de la norme de l'aimantation moyenne pour différentes configurations initiales de spin. $\zeta(0) = 0.1$ et $T = 150K$. Le système est le même que celui considéré pour la figure (3.19). Ainsi l'état de champ moyen est $M/M_s = 0.79$

proche de la situation initiale. Pour palier à ce problème, une solution consiste à augmenter le nombre de bains. Des tests avec deux et trois bains thermiques n'ont pas permis d'améliorer l'ergodicité et la vitesse de convergence vers l'état magnétique. Il faudrait en théorie imaginer beaucoup plus de bains rendant ainsi le système d'équations à résoudre beaucoup plus complexe. Le choix de la forme du bain, donc du potentiel vecteur \vec{A} , deviendrait également un problème. On note que dans le cas d'une approche stochastique, le nombre de pseudo-bains est égal au nombre de degrés de liberté du système puisque qu'un champ fluctuant est tiré aléatoirement pour chaque composante de chacun des spins.

Pour conclure, nous avons mis au point une méthode déterministe permettant un contrôle exact de la température du système à l'aide d'un seul bain thermique. Elle souffre néanmoins d'un problème d'ergodicité et ne permet pas d'atteindre l'état paramagnétique à haute température. Cette méthode est également plus lente qu'une approche stochastique. L'hypothèse d'augmenter le nombre de bains n'a pas été suivie pour des raisons de temps de calculs. Cependant, il peut-être intéressant de reprendre l'idée de Martyna *et al* [135]. Encore une fois dans la logique de contrôler la température dans une dynamique moléculaire, ces derniers ont proposé de "thermostater le thermostat". Au lieu de contrôler la température en augmentant le

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

nombre de bains, on va contrôler le bain lui même en ajoutant une nouvelle variable dynamique au système.

3.3.7 Dynamique d'un système à spin dans un champ d'échange magnétique à l'aide d'une chaîne de deux thermostats.

D'après la Réf.[135], une chaîne de thermostats conduirait à la fois à augmenter la taille de l'espace des phases pour rendre le système plus ergodique et à contrôler les grandes oscillations de la température de spin dans le régime transitoire afin de le raccourcir. Dans ce système la fonction de distribution de probabilité s'écrit :

$$f(\{s_i\}, \zeta, \eta) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta\mathcal{H} - G(\zeta) - F(\eta)) \quad (3.31)$$

où G et F sont deux fonctions arbitraires indépendantes. η est ici un nouveau degré de liberté. Dans le cas d'un oscillateur harmonique classique 1D, une telle augmentation de l'espace des phases s'est révélée être minimale pour générer des trajectoires ergodiques[135]. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que le système à spin est couplé à un unique bain thermique par l'intermédiaire de $\zeta \vec{A}$ où \vec{A} est naturellement le terme de Landau. Le thermostat ζ est ensuite chaîné par un couplage minimal à un autre thermostat η qui va contrôler ses fluctuations. La conservation de la fonction de distribution dans l'espace des phases étendu prend la forme,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(f\dot{s}_i)}{\partial s_i} + \frac{\partial(f\dot{\zeta})}{\partial \zeta} + \frac{\partial(f\dot{\eta})}{\partial \eta} = 0 \quad (3.32)$$

De cette manière est obtenue l'équation d'avancée temporelle de la variable démon :

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{\partial \mathcal{G} / \partial \zeta} \left[\frac{\partial \dot{s}_i}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^s i \dot{s}_i + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} + \frac{\partial \dot{\eta}}{\partial \eta} + \dot{\eta} \frac{\partial F}{\partial \eta} \right] \quad (3.33)$$

Toujours pour des raisons de simplicité, nous violons explicitement la conservation du volume de l'espace des phases en imposant :

$$\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = \frac{\partial \dot{\eta}}{\partial \eta} = 0 \quad (3.34)$$

Pour les mêmes raisons que dans le modèle précédent c'est à dire obtenir une fonction de distribution de probabilité intégrable, nous considérons que les deux fonctions

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

arbitraires de l'équation (3.31) doivent être quadratique. De cette manière, les distributions engendrées sont gaussiennes et de la forme $G = Q_\zeta \frac{\zeta^2}{2}$ et $F = Q_\eta \frac{\eta^2}{2}$. Q_ζ et Q_η sont tout simplement deux pseudo-masses arbitraires servant à contrôler l'amplitude du couplage. Ce couplage minimal conduit aux systèmes d'équations :

$$\begin{cases} \dot{s}_i &= G_i^j (\omega_j - \zeta A_j) \\ \dot{\zeta} &= -\frac{D}{Q_\zeta} - \frac{Q_\eta}{\tau} \eta \\ \dot{\eta} &= \frac{Q_\zeta}{\tau} \zeta \end{cases} \quad (3.35)$$

où $D = G_i^j \frac{\partial A_j}{\partial s_i} + \beta \hbar \omega^i A_j$ et τ est une constante d'homogénéisation correspondant à un temps caractéristique. Ce dernier permet le contrôle des fluctuations de la seconde variable η . Le cas précédent avec une unique pseudo-friction est retrouvé dans la limite $\sqrt{Q_\zeta Q_\eta}/\tau \ll 1$. Pour un système ainsi chaîné, nous avons trois paramètres de réglages qui sont Q_ζ, Q_η et τ . Le système d'équation sera résolu à partir de la décomposition de Suzuki-Trotter,

$$\begin{aligned} \vec{\phi}(t) &= e^{(L_s + L_\zeta + L_\eta)t} \vec{\phi}(0) \\ &= e^{L_\eta \frac{t}{2}} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} e^{L_s t} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} e^{L_\eta \frac{t}{2}} \vec{\phi}(0) + \mathcal{O}(t^3) \\ &= e^{L_\eta \frac{t}{2}} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} \underbrace{e^{L_{s_1} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} e^{L_{s_N} t} e^{L_{s_{N-1}} \frac{t}{2}} \dots e^{L_{s_1} \frac{t}{2}}}_{\approx e^{L_s t}} e^{L_\zeta \frac{t}{2}} e^{L_\eta \frac{t}{2}} \vec{\phi}(0) + \mathcal{O}(t^3) \end{aligned}$$

Chacun de ces trois opérateurs sont connus exactement. À ζ et η constant, l'opérateur de spin est donné par la formule 2.34. À \vec{s} et η constant, l'opérateur du bain thermique est donné par :

$$e^{L_\zeta t} \zeta(0) = (1 + t L_\zeta) \zeta(0) = \zeta(0) - t \left(\frac{D}{Q_\zeta} + \frac{Q_\eta}{\tau} \eta \right) \quad (3.36)$$

L'opérateur de la nouvelle variable η , à \vec{s} et ζ constants, prend la forme,

$$e^{L_\eta t} \eta(0) = (1 + t L_\eta) \eta(0) = \eta(0) + t \left(\frac{Q_\zeta}{\tau} \zeta \right) \quad (3.37)$$

Par conséquent, tous les éléments sont réunis pour avancer temporellement le nouveau super-vecteur $\vec{\phi} = (\{s_i\}, \zeta, \eta)$ à $3N + 2$ composantes.

Comme dans tout système déterministe, il est possible de définir une pseudo-

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

énergie conservée au cours du temps s'écrivant :

$$E = \mathcal{H} + \frac{1}{\beta}G(\zeta) + \frac{1}{\beta}F(\eta) + \frac{1}{\beta} \int_0^t g(\zeta)G_{ij} \frac{\partial A_j}{\partial s_i} dt'. \quad (3.38)$$

Les trois premiers termes représentent respectivement l'énergie des 3 sous-systèmes qui sont spins, bain thermique et le pseudo-bain du bain lui même. Le dernier terme de cette équation vient compenser la divergence du volume de l'espace des phases $d\dot{s}_i/ds_i$. Il est important de remarquer que si le volume de l'espace des phases était conservé, c'est à dire $d\dot{s}_i/ds_i + d\dot{\zeta}_i/d\zeta_i + d\dot{\eta}_i/d\eta_i = 0$ alors $\mathcal{H}(s_i) + G(\zeta)/\beta + F(\eta)/\beta$ serait l'Hamiltonien total du système et correspondrait à l'énergie libre. Dans ce cas là, $-k_B(\mathcal{G}(\zeta) + \mathcal{F}(\eta))$ serait tout simplement l'entropie du système et représenterait logiquement une mesure du désordre apporté.

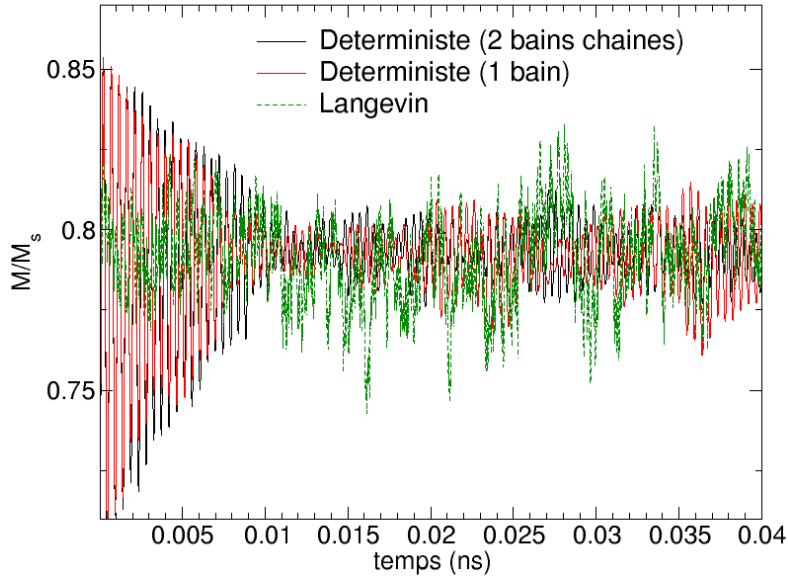


FIGURE 3.22 – Moyenne de la norme de l'aimantation \vec{m} au cours du temps pour un système de 512 spins en interactions d'échange aux premiers voisins. La simulation a durée 40ps avec un pas de temps de 0.2fs. La température du système a été fixée à 150K. L'approche stochastique est réalisée à paramètre d'amortissement constant ($\zeta=0.1$). L'approche déterministe à bains chaînés a été réalisée à partir de $Q_\zeta = 20000\pi^2$, $Q_\eta = 5$ et $\tau = 100$. L'approche déterministe à unique bain a été obtenue dans la limite $\sqrt{Q_\zeta Q_\eta}/\tau \ll 1$. Les spins sont initialement distribués selon un cône autour de l'axe z.

La dynamique d'un tel système est comparée à une approche stochastique. Pour cela, nous avons procédé à la simulation d'un système de 8^3 spins en structure cubique simple. L'échange aux premier voisins est toujours égal à 21meV par liaisons.

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

La température du système a été fixée à 150K. Afin de régler le problème de la dépendance aux conditions initiales, les spins sont initialement distribués aléatoirement autour d'un cône autour de l'axe \vec{z} restituant une température proche de la température de consigne. Les paramètres de simulations ont été optimisés afin d'obtenir la dynamique la plus rapide et précise qui soit ($Q_\zeta = 20000\pi^2$, $Q_\eta = 5$ et $\tau = 100$). La figure (3.22) permet de constater que les trois méthodes convergent vers le même état magnétique d'équilibre (≈ 0.90). L'augmentation de l'espace des phases avec le rajout d'une nouvelle variable dynamique contrôlant le bain thermique a permis d'amortir significativement les oscillations de l'aimantation. La vitesse de convergence vers l'état magnétique final n'a pas augmentée lors de l'utilisation d'une chaîne de deux thermostats, puisque l'on se heurte toujours au même problème de l'amplitude d'oscillations de ζ . ζ ne doit pas varier trop fortement au cours du temps sans quoi l'algorithme diverge. Il est important de souligner la persistance du problème d'ergodicité à haute température. Il est difficile d'approcher la T_c . L'état paramagnétique reste inatteignable avec une telle exploration de l'espace des phases. Il est donc nécessaire d'imaginer une autre chaîne contenant un nombre de bains beaucoup plus important où alors imaginer un autre type de couplage entre les bains.

3.3.8 Peut-t-on aller plus loin que la dynamique de Kuznesov en imposant la conservation du volume de l'espace des phases ?

Dans le système de Kuznesov et Bulgac, la conservation du volume de l'espace des phases est brisé volontairement en appliquant $\frac{\partial \zeta}{\partial \zeta} = 0$. La justification de cette hypothèse n'est pas apportée par les auteurs. La conservation du volume de l'espace des phases est donné par la formule,

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.39)$$

où les x_i représentent les variables dynamiques du système. Nous avons tenté d'écrire l'équation d'avancée temporelle du bain dans le cas d'un système à $3N + 1$ degrés

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

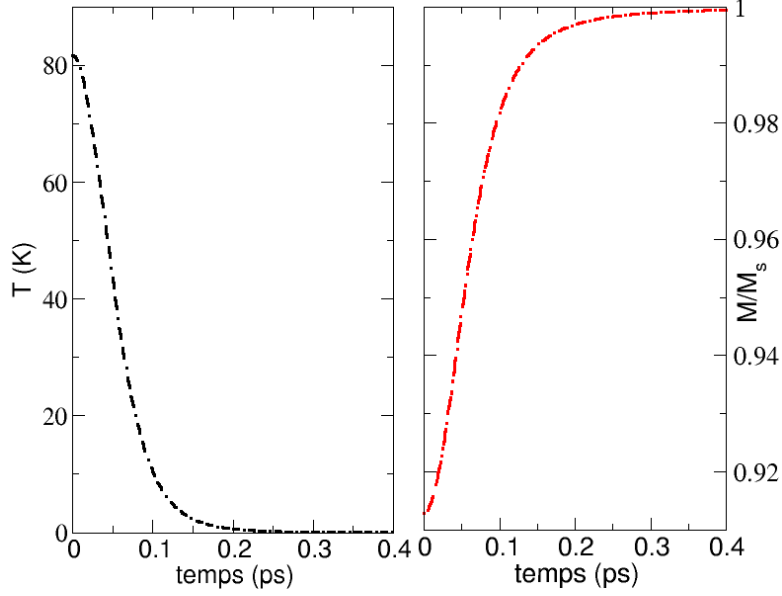


FIGURE 3.23 – À gauche, l'évolution temporelle de la température et à droite la norme de l'aimantation moyenne pour un système de $N=8 \times 8 \times 8$ spin en interactions d'échange. La température cible a été fixée à 150K.

de liberté. L'équation (3.21) prend la forme

$$\dot{\zeta} = -\frac{g(\zeta)}{\partial G / \partial \zeta} (3\beta \hbar G_i^j \omega^i A_j), \quad (3.40)$$

en supposant $\frac{\partial \zeta}{\partial \zeta} + \frac{\partial}{\partial s_i} \cdot \dot{s}_i = 0$ et ω_i dépendant du spin. De cette manière, le volume de l'espace des phases est garantie d'être conservé. L'équation (3.41) ne permet pas en revanche de définir une température de spin. À l'équilibre $\dot{\zeta}$ étant nulle, la température n'est pas définie. Par conséquent, imposer la conservation du volume des phases rend le système impossible à contrôler thermiquement. Il faut ouvrir le système pour le "thermostater". En posant $G = Q_\zeta \frac{\zeta^2}{2}$ et $\hbar \omega_i = J_{ij} s_j$, l'équation du bain devient :

$$\dot{\zeta} = -\frac{1}{Q_\zeta} (3\beta \hbar G_i^j \omega^i A_j), \quad (3.41)$$

À partir de l'algorithme 5.1 et en prenant $Q_\zeta = 20000\pi^2$, $J_{ij} = 29\text{meV}$, nous avons intégré le système pour tester la dynamique d'aimantation dans un tel espace. La figure (3.23) confirme que la température ne peut pas être contrôlée de cette manière puisque celle-ci tend vers 0 à long temps. Le système magnétique correspondant est donc un état ferromagnétique. L'évolution de la variable de bain ne correspond pas à une distribution gaussienne (voir figure 3.24). ζ ne tend pas vers 0 comme im-

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

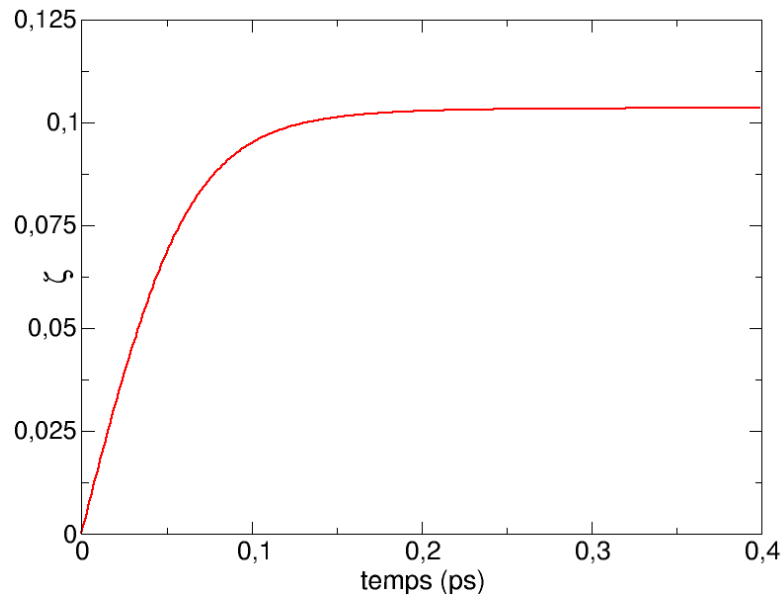


FIGURE 3.24 – Evolution de la variable de bain pour la même simulation que la figure (3.23)

posé mais vers une constante figeant ainsi le système dans une configuration donnée. Par conséquent, il paraît indispensable de ne pas préserver le volume de l'espace des phases pour autoriser la connexion et surtout l'échange entre un système à spin et son bain thermique.

3.3. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE D'UN SYSTÈME À SPIN DE MANIÈRE DÉTERMINISTE À PARTIR D'UNE VARIABLE DE BAIN

BILAN

- Approcher un système canonique à partir d'un système microcanonique engendrer une modification des équations du mouvement.
- Pour contrôler la température d'un système magnétique, les méthodes stochastiques consistent à mettre en précession et à amortir les spins autour d'un champ effectif fluctuant, extrait d'une équation de Fokker-Planck.
- A travers l'écriture d'une température de spin et en suivant cette grandeur au cours du temps, nous avons montré qu'il était nécessaire d'utiliser de petits paramètres d'amortissement ($\alpha < 0.1$) afin d'obtenir un état d'équilibre, entre la température canonique (cible) et la température microcanonique (instantanée). Il a été noté que les deux températures ne sont jamais strictement égales, même pour de petits α , la température microcanonique est légèrement supérieure à la température cible.
- Pour de plus grands α , nous avons observé que l'état magnétique était en accord avec la température microcanonique et que cette dernière était toujours inférieure à la température canonique.
- Dans cette méthode, le bruit blanc impose que le temps de relaxation du champ fluctuant soit plus petit que le pas d'intégration. Pour modéliser des dynamiques ultra-rapides d'aimantation, il est nécessaire d'introduire un temps de relaxation supérieurs. Nous avons ainsi dérivé et testé une dynamique stochastique à bruit coloré. Ceci n'a pas amélioré la convergence entre la température microcanonique et canonique.
- Une seconde approche consiste à ajouter au système une autre variable dynamique jouant le rôle de thermostat. On parle de méthode déterministe puisque l'évolution de cette variable de bain obéit à chaque instant à une distribution de Boltzmann constituant ainsi un véritable ensemble thermodynamique.
- Nous avons montré que cette méthode donnait des résultats en accord avec ceux obtenus par la méthode stochastique. Elle garantit un effet mémoire du matériau et introduit de fait, l'existence d'un temps de relaxation du bruit thermique. La variable de bain est en effet assujettie à suivre une équation d'avancée temporelle et tend vers une constante lorsque le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique.
- L'approche déterministe ainsi développée souffre néanmoins de problèmes d'ergodicité empêchant de tendre vers un état paramagnétique à hautes températures.

Chapitre 4

Un modèle semi-classique de dynamique de spin dédié à la dynamique d'aimantation du cobalt (Hcp)

Le cobalt (Co) est un métal de transition $3d$ dont le numéro atomique ($Z=27$) est voisin de celui du Fer. Cet élément a la particularité de stabiliser une phase ferromagnétique hexagonale à basse température et à basse pression. Le rapport c/a de cette structure est proche de l'hexagonale compacte puisqu'il est estimé à $c/a \approx 1.622$ pour une température de 300K[75]. A haute température (695 K), il présente une transition de phase Hcp vers Fcc. Dans cette phase, il garde un moment magnétique non nul jusqu'à la température de Curie estimée à $T_c \approx 1400$ K[136]. La température de Curie de ce matériau est très forte puisqu'elle surclasse celle de tous les métaux de transitions. La modélisation d'un tel système à l'échelle atomique nécessite de construire un modèle énergétique adapté. Dans une simple dynamique de spin, le réseau est fixe et imposé au début de la simulation. Les paramètres de maille sont ajustés pour correspondre à ceux obtenus par l'expérience à température et pression fixées. L'objectif de ce chapitre est la paramétrisation de termes énergétiques de paires décrivant le magnétisme du cobalt dans le but de coupler cette dynamique de spin à une dynamique moléculaire. La liaison avec le réseau mécanique sera donc particulièrement analysée.

4.1 Les concepts de l'interaction magnétique

A l'échelle atomique, on cherche à décrire les interactions entre les atomes sous formes de termes effectifs de paires. Dans ce modèle, seuls les moments magnétiques classiques sont assujettis à obéir à une équation d'évolution. En effet, en raison de l'absence des électrons, les termes énergétiques ne peuvent dépendre que de l'environnement local à travers la valeur des spins voisins et des distances qui les séparent. Ces termes doivent rendre compte des particularités du comportement magnétique du cobalt Hcp. Pour cela, le matériau doit se trouver dans un état ferromagnétique jusqu'à la température de Curie de $1400K$ et présenter un axe facile d'aimantation suivant l'axe c du matériaux. Pour un matériau massif et à température ambiante l'anisotropie volumique est évaluée à $5.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ [75]. Le cobalt est également un matériaux magnétostrictif dont les effets ne sont pas négligeables à hautes températures. L'anisotropie de surface ne doit pas être écartée notamment pour l'étude des nano-objets qui présentent un rapport surface-volume relativement conséquent.

Dans la plupart des modèles atomiques de dynamique de spin, la discussion sur les termes énergétiques est vague. Tous s'entendent sur la présence de l'Hamiltonien d'Heisenberg pour rendre compte du ferromagnétisme[78, 72, 56, 137]. L'anisotropie est quant à elle difficile à paramétrer puisque les sources d'interaction sont multiples (spin-orbite, magnétocristalline, de surface, de forme,...). Les physiciens ont tendance à dissocier les interactions d'échange, d'anisotropie et dipolaire. Nous proposons de les réunir au sein d'un même potentiel magnétique de la forme :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \vec{s}_i \bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij}(r_{ij}) \vec{s}_j \quad (4.1)$$

où $\bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij}$ est un véritable tenseur d'échange anisotrope 3×3 . Cet Hamiltonien correspond à une extension de l'Hamiltonien d'Heisenberg ($\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{i,j}^N \vec{s}_i \vec{s}_j$). Cette forme est d'ailleurs justifiée puisqu'elle découle naturellement de l'approximation de spins rigides utilisée pour faire coïncider les calculs de premiers principes sur un modèle classique de type Heisenberg[138, 139]. Bien que simple, la forme de l'équation (4.1) suffit à restituer l'ensemble des contributions énergétiques magnétiques en excluant bien sûr les interactions extérieures comme avec un champ magnétique externe (terme de Zeeman). Elles sont toutes contenues dans le tenseur d'échange anisotrope. En effet, une matrice 3×3 peut toujours se décomposer en une somme de trois autres matrices avec une matrice diagonale (J_{ij}), une matrice symétrique ($\bar{\bar{J}}_{ij}^S$)

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

et une matrice anti-symétrique($\bar{\bar{J}}_{ij}^A$). Ainsi,

$$\bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij} = J_{ij}\bar{\mathbf{1}} + \bar{\bar{J}}_{ij}^S + \bar{\bar{J}}_{ij}^A \quad (4.2)$$

avec $\bar{\mathbf{1}}$ la matrice identité. L' Hamiltonien d'Heisenberg aux 1^{er} voisins correspond à la partie diagonale de tel sorte que :

$$J = \frac{1}{3}Tr(\bar{\bar{\mathbf{J}}}) \quad (4.3)$$

Les parties symétriques et anti-symétriques regroupent tous les termes d'anisotropie. En notant $\bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij}^t$ la transposée de la matrice d'échange, elles s'écrivent :

$$\begin{aligned} J_{ij}^S &= \frac{1}{2}(\bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij} + \bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij}^t) - J_{ij}\bar{\mathbf{1}} \\ J_{ij}^A &= \frac{1}{2}(\bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij} - \bar{\bar{\mathbf{J}}}_{ij}^t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

La section suivante est consacrée à la description et à l'analyse de chacun des termes de ces trois matrices.

4.2 Le modèle étendu d'Heisenberg

On suppose deux atomes a et b dans un potentiel interatomique mécanique. Le moment total angulaire est le moment cinétique $\vec{L} = \vec{L}_a + \vec{L}_b = \vec{r}_a \times \vec{p}_b + \vec{r}_b \times \vec{p}_a$. Si ces deux atomes sont dans un potentiel magnétique, le moment total angulaire est égale à $\vec{S} = \vec{S}_a + \vec{S}_b$. Dans le cas où le potentiel est à la fois mécanique et magnétique, le moment total est égale à $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Lors du traitement magnétique de tels matériaux, on ne peut pas écarter l'existence d'un couplage spin-orbite $\vec{L} \cdot \vec{S}$ à l'origine de l'anisotropie magnétique. On pose $\vec{s}_{a,b} = \vec{S}_{a,b}/\hbar$ et $\vec{l}_{a,b} = \vec{L}_{a,b}/\hbar$. Supposer $\vec{L} = 0$, simplifie fortement le problème puisque l'Hamiltonien du système à deux atomes s'écrit tout simplement :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} = -\frac{1}{2}(J_{ab}\vec{s}_a \cdot \vec{s}_b + J_{ba}\vec{s}_b \cdot \vec{s}_a) = -J_{ab}\vec{s}_a \cdot \vec{s}_b \quad (4.5)$$

où \mathcal{H}_{ex} est l'hamiltonien d'échange d'Heisenberg isotrope. Aucun autre terme magnétique ne peut être invoqué avec cette hypothèse $\vec{L} = \vec{0}$. Les principales interactions magnétiques isotropes et anisotropes présentes au sein d'un matériaux découlent d'un développement perturbatif au second ordre du couplage spin-orbite. En repre-

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

nant l'exemple des deux atomes, l'Hamiltonien s'écrit [140] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} + \lambda_a \vec{l}_a \cdot \vec{s}_a + \lambda_b \vec{l}_b \cdot \vec{s}_b \quad (4.6)$$

où λ_a et λ_b sont des constantes de normalisation, homogènes à une énergie. Il est à noter que cet Hamiltonien est valable les matériaux ferromagnétiques (faibles et forts). Pour des raisons de simplicité, l'interaction de Zeeman n'est pas introduite bien qu'il soit facile de le faire. D'autres termes sont envisageables comme par exemple des termes de paires $(\vec{l}_b \cdot \vec{s}_a)$, mais ceux-ci ne changeraient rien au comportement général, en raison de leur faible amplitude. A partir d'un développement quantique perturbatif jusqu'au troisième ordre de l'interaction spin-orbite et au premier ordre de l'échange, d'après [140], l'Hamiltonien (4.6) se décompose en une somme de 5 termes de la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\lambda_a^2 \hat{s}_a \cdot \bar{\zeta}_a \cdot \hat{s}_a - \lambda_b^2 \hat{s}_b \cdot \bar{\zeta}_b \cdot \hat{s}_b - J_{ab} \hat{s}_a \cdot \hat{s}_b + (\vec{\eta}_a - \vec{\eta}_b) \cdot (\hat{s}_a \times \hat{s}_b) \\ & - \hat{s}_a^\mu \gamma_{\mu\nu}^{(a)} \hat{s}_a^\nu (\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b) + \hat{s}_b^\mu \gamma_{\mu\nu}^{(b)} \hat{s}_b^\nu (\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où \hat{s} est l'opérateur quantique de spin. En posant $|0_a\rangle$ et $|0_b\rangle$ les états fondamentaux et $|\mu_a\rangle$ et $|\mu_b\rangle$ les états excités orbitaux, on a :

$$\begin{aligned} J_{ab} &= 4J(0_a 0_b, 0_a 0_b) \\ \bar{\zeta}_a &= \sum_{\mu_a} \frac{\langle 0_a | \hat{l}_a | \mu_a \rangle \langle \mu_a | \hat{l}_a | 0_a \rangle}{(\mathcal{E}_{\mu_a}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})} \\ \bar{\zeta}_b &= \sum_{\mu_b} \frac{\langle 0_b | \hat{l}_b | \mu_b \rangle \langle \mu_b | \hat{l}_b | 0_b \rangle}{(\mathcal{E}_{\mu_b}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})} \\ \eta_a &= -\lambda_a \sum_{\mu_a} \frac{J(\mu_a 0_b, 0_a 0_b) \langle 0_a | \hat{l}_a | \mu_a \rangle J(\mu_a 0_b, 0_a 0_b)}{(\mathcal{E}_{\mu_a}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})} \\ \eta_b &= -\lambda_b \sum_{\mu_b} \frac{J(0_a \mu_b, 0_a 0_b) \langle 0_b | \hat{l}_b | \mu_b \rangle J(0_a \mu_b, 0_a 0_b)}{(\mathcal{E}_{\mu_b}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})} \end{aligned}$$

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

$$\begin{aligned}
\gamma_{\mu\nu}^{(a)} &= 2\lambda_a \sum_{\mu_a, \mu'_a} \frac{\langle 0_a | l_\mu^a | \mu_a \rangle J(\mu_a 0_b, \mu'_a 0_b) \langle \mu'_a | l_\nu^a | 0_a \rangle}{(\mathcal{E}_{\mu_a}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})(\mathcal{E}_{\mu'_a}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})} \\
\gamma_{\mu\nu}^{(b)} &= 2\lambda_b \sum_{\mu_b, \mu'_b} \frac{\langle 0_b | l_\mu^b | \mu_b \rangle J(0_a \mu_b, 0_a \mu'_b) \langle \mu'_b | l_\nu^b | 0_b \rangle}{(\mathcal{E}_{\mu_b}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})(\mathcal{E}_{\mu'_b}^{(0)} - \mathcal{E}^{(0)})}
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Le premier et le second termes de l'équation (4.7) correspondent à une anisotropie à un ion et sont des termes non de paires. Le troisième terme est tout simplement la contribution diagonale de l'interaction d'échange à relier avec l'équation (4.3). Le quatrième terme fait référence à la partie antisymétrique de l'échange (voir J_{ij}^A équation (4.4)). Le dernier terme peut être écrit comme une combinaison linéaire de termes multipolaires (dipole et quadrupole à cette ordre de perturbation). L'anisotropie à deux ions émerge également de ce terme par l'intermédiaire de formes pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire[141]. Ce dernier ainsi que les termes d'anisotropie uniaxe peuvent être incorporés dans la partie échange symétrique J_{ij}^S (voir équation (4.4)). Il est important de spécifier que l'Hamiltonien présenté dans l'équation (4.7) est tout simplement le modèle énergétique minimal pour rendre compte des propriétés anisotropes des métaux comme le Co. La paramétrisation d'un tel modèle est cependant un véritable tour de force. Il est en effet très difficile de paramétrer tous ces termes effectifs sur des résultats expérimentaux qui dans la plupart des cas sont la résultante de plusieurs de ces contributions énergétiques. Les développements constants des calculs *ab initio*, notamment en présence du couplage Spin-Orbite, ouvrent de nouvelles possibilités pour la paramétrisation d'un tel modèle atomique de la dynamique d'aimantation.

4.2.1 Echange antisymétrique : Le Dzyaloshinski-Moriya (DMI)

« God made the bulk ; surfaces were invented by the devil »

Wolfgang Pauli

Le phénomène de ferromagnétisme faible est connu depuis plus de 50 ans[142]. Ce phénomène se caractérise par l'apparition d'un petit moment magnétique net résultant de la collection de moments magnétiques atomiques qui s'annulent presque 2 à 2. Ce ferromagnétisme faible a pour la première fois été observé dans la hématite (α -Fe₂O₃). En 1958, Dzyaloshinski suggère l'Hamiltonien (4.7) pour rendre compte de ce phénomène et est le premier à postuler ce terme d'échange antisymétrique [143]. A

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

l'époque, ce terme a émergé d'arguments purement phénoménologiques pour tenter de montrer que ce ferromagnétisme faible était une propriété intrinsèque du matériau. Dzyaloshinski avait remarqué que dans la hematite, lorsque les spins étaient perpendiculaires à l'axe c , un arrangement de spins antiferromagnétiques avait les mêmes symétries qu'une configuration de spins croisés ("canted"). Pour expliquer cela, Dzyaloshinski postula un terme de la forme :

$$\mathcal{H}_{anti.sym.ex} = \vec{d} \cdot (\vec{s}_i \times \vec{s}_j) \quad (4.9)$$

Cette interaction favorise les états de spins non-colinéaires. En effet, si \vec{s}_i et \vec{s}_j sont parallèles, ce terme est strictement nul. Le DMI entre donc en compétition avec l'échange d'Heisenberg qui lui favorise un état ferromagnétique. En 1960, Moriya [144] est le premier à discuter ce terme d'un point de vue microscopique et à donner une interprétation au vecteur \vec{d} . Comme le montre l'équation (4.7), ce terme est bien d'origine spin-orbite puisqu'il est extrait d'un développement perturbatif de l'Hamiltonien (4.6). Moriya prouve que le type de structure cristalline influe à la fois sur le mécanisme de l'échange antisymétrique mais aussi sur l'anisotropie magnétocristalline, ce qui conduit au magnétisme cranté des moments. Une information importante provenant des travaux de Moriya concerne l'amplitude de ce vecteur d . En effet, les équations (4.8) montrent qu'il est de l'ordre de \vec{L} (le moment orbital) tandis que l'anisotropie à un ion est de l'ordre de \vec{L}^2 . Ce terme peut donc se révéler primordial dans les environnements de basses symétries comme les hematites, les matériaux amorphes[145], les verres de spin [146] et les nanostructures magnétiques[147]. Par exemple, il a été montré que le DMI était suffisant fort pour influencer sur la structure en domaine d'une couche mince de 2 plans atomique de Fe sur un substrat W(110)[148]. L'axe de rotation de la paroi de domaine a été prédit perpendiculaire à la direction (001) comme le montre l'expérience de SP-STM. De ce fait, à la surface, l'aimantation est perpendiculaire au plan. Avec la nano-miniaturisation des matériaux et leurs environnements hautement asymétriques, le DMI pourrait bien avoir une grande importance. Sa paramétrisation par calculs *ab initio* ou par l'expérience représente un véritable défi .

Dans cette thèse, étant donné les configurations magnétiques abordées (propriétés volumiques ou fil de Co), l'environnement est toujours supposé suffisamment symétrique pour négliger ce terme.

4.2.2 Le terme dipolaire magnétique

A l'échelle macroscopique, le champ dipolaire où encore appelé démagnétisant est souvent interprété comme une anisotropie de forme. Lorsque le matériau atteint des grandeurs proches du micron, cette grandeur rivalise avec le terme d'échange d'Heisenberg et influe grandement sur la structure en domaine des matériaux[40, 149]. Cette anisotropie est basée sur l'énergie d'interaction magnétostatique d'une paire de dipôles magnétiques identiques $\vec{S}_{i/j}$ séparés d'une distance r_{ij} . On la note :

$$E_{dip} = -\frac{\mu_0(g\mu_b)^2}{4\pi} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \frac{1}{3}(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right) \quad (4.10)$$

où $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$ est la permittivité du vide, g le facteur de Landé et $\mu_b = 9.275 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ le magnéton de Bohr. Il est intéressant de comparer ce terme à l'anisotropie magnétocristalline de paires qui est dérivée à la section (4.2.4). Pour les 6 premières couches de voisins, nous avons comparé $g_1(r)$ et $q(r)$ à $d(r) = \mu_0(g\mu_b)^2/4\pi r_{ij}^3$. La figure (4.1) montre que ce terme dipolaire est négligeable à courte portée. En effet, en dessous de 4\AA , les termes pseudo-dipolaire et pseudoquadrupolaire l'emportent très largement. La lente décroissance en $1/r^3$ est nettement visible pour des distances supérieures. Au dessus de 4\AA , le terme dipolaire est majoritaire et nécessite en toute rigueur une prise en compte sur tous les voisins.

Méthode numérique pour le calcul du terme dipolaire.

Malgré sa formulation analytique simple, ce terme dipolaire pose de nombreux problèmes à évaluer. Il contient en effet une double somme sur tous les atomes portant ainsi son coup numérique à N^2 . Il est en effet pratiquement impossible de prendre en compte ce terme sous cette forme avec un pas de temps aussi petit de 0.2 fs. Les temps de simulations engendrés par un tel calcul seraient alors beaucoup trop importants. Une méthode en particulier se révèle être judicieuse. Il s'agit de la sommation d'Ewald proposé par Paul Peter Ewald en 1921 pour déterminer l'énergie électrostatique des cristaux ioniques[150]. Cette méthode présuppose des systèmes périodiques et profite de cet argument pour remplacer la sommation des énergies d'interaction dans l'espace réel par une sommation équivalente dans un espace de Fourier. L'avantage de cette approche est la convergence rapide de la sommation dans l'espace de Fourier pour des interactions à longue distance. Le cout numérique

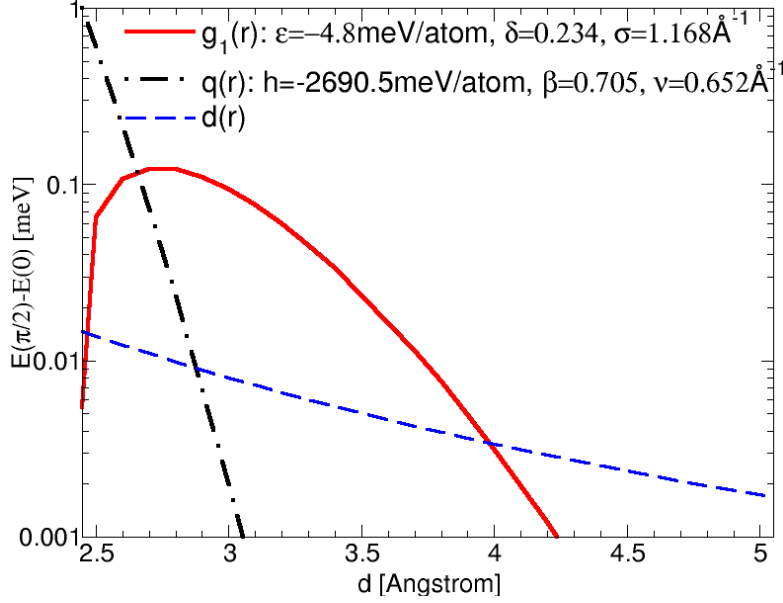


FIGURE 4.1 – Fonction pseudo-dipolaire $g_1(r)$ (courbe rouge) et pseudo-quadrupolaire $q(r)$ (courbe noire) obtenues à partir du calcul de magnétostriction et fonction dipolaire $d(r)$ (en bleue).

est alors en $N \ln(N)$. L'implémentation numérique de cette méthode est une tâche ardue[151].

Nous avons fait le choix de mettre au point une autre méthode valable notamment pour les nano-objets dont le réseau est loin d'être périodique. Le principe est de profiter au maximum des différents ordres de grandeur de l'intensité des interactions. On a d'une part l'échange magnétique caractérisé par une période de précession de l'ordre de 2 fs et de l'autre une énergie dipolaire dont la période est supérieure de plusieurs ordres de grandeur. Pour des nano-objets ne dépassant pas quelques dizaines de nanomètres, l'énergie dipolaire ne dépassera pas le meV soit une période approximative de 100 fs. L'idée est de profiter de l'algorithme de décomposition de Suzuki-Trotter pour l'étendre à un algorithme à pas de temps multiples tel que celui présenté par Tuckerman *et al* [95, 135]. L'algorithme RESPA¹ est dédié à la dynamique moléculaire pour des potentiels avec deux types de forces qui sont à courte et longue portées. Ils ont ainsi montré que leur algorithme engendrait une importante diminution du temps de calcul CPU². Bien que la source des forces soit d'origine magnétique, il est intéressant de mettre en œuvre cet algorithme dans le cas d'un problème de dynamique de spin atomique avec interaction dipolaire. Pour

1. Reversible Reference System Propagator Algorithm

2. Central Processing Unit : processeur

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

cela, on réécrit l'opérateur de Liouville (2.24) comm,

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i^c + \hat{L}_i^l = \sum_{i=1}^N (\vec{\omega}_c \times \vec{s}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} + (\vec{\omega}_l \times \vec{s}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} \quad (4.11)$$

où les indices c et l désignent respectivement courte et longue portée. ω_l désigne la pulsation issue de l'interaction dipolaire et ω_c est la pulsation regroupant tous les autres termes (échanges, anisotropie pseudo-dipolaire et quadrupolaire). D'après [95], l'évolution temporelle du supervecteur ϕ introduit en (2.22) s'écrit :

$$\vec{\phi}(t + \tau) = \left[e^{\frac{\tau}{2} \sum_{i=1}^N \hat{L}_i^l(t)} e^{\tau \sum_{i=1}^N \hat{L}_i^c(t)} e^{\frac{\tau}{2} \sum_{i=1}^N \hat{L}_i^l(t)} \right] \vec{\phi}(t) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (4.12)$$

où

$$e^{\tau \sum_{i=1}^N \hat{L}_i^c(t)} = \left[e^{\frac{\tau}{2} \hat{L}_1^c(t)} \dots e^{\frac{\tau}{2} \hat{L}_{N-1}^c(t)} e^{\tau \hat{L}_N^c(t)} e^{\frac{\tau}{2} \hat{L}_{N-1}^c(t)} \dots e^{\frac{\tau}{2} \hat{L}_1^c(t)} \right]^n + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (4.13)$$

De cette manière, les spins sont avancés n fois à champ dipolaire constant. En effet, ce dernier ayant une évolution beaucoup plus lente, il est inutile de le calculer à chaque pas de temps correspondant à ω_c . Le nombre n est le rapport entre ω_c/ω_l . La sommation sur tous les voisins est ainsi évitée un bon nombre de fois puisque n est supérieur à 100. Nous avons procédé à un calcul relativement simple qui permet d'illustrer la diminution du temps CPU par cette méthode. Pour cela, nous avons étudié un système 50x5x1 spins avec un réseau cubique simple (voir figure 4.2.a). Tous les spins sauf un ont été initialement alignés suivant z . Un premier calcul a été réalisé avec uniquement un échange magnétique (Voir figure (4.3)). Nous avons ensuite ajouté le champ démagnétisant engendré par la forme parallélépipédique de la distribution atomique. La boîte de simulation a d'ailleurs été étendue pour isoler les 250 spins et ainsi modéliser un système non-périodique. Une étude en fonction de n a été menée et tous les résultats sont regroupés sur la figure (4.2.b). Le cas $H_d = 0$ montre le caractère isotrope de l'échange puisque étant parti proche d'un état ferromagnétique suivant z , le système stabilise ce dernier. Les courbes avec le terme dipolaire sont plus intéressantes. En effet, en raison d'un rapport d'aspect favorable à la direction x , l'aimantation precesse vers cette direction et ce pour toutes les valeurs de n . En revanche, la phase de retournement n'est pas strictement identique. Pour les $n > 100$, le retournement diffère ce qui est le signe d'une mauvaise prise en compte de la rotation due au terme dipolaire. Le cas $n = 100$ semble le meilleur compromis précision/temps-CPU. Les temps CPU de toutes ces simulations ont été

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

reportées dans le tableau (4.1). Pour $n = 100$ le temps de simulation a été divisé de 42 par rapport au cas $n = 1$, c'est-à-dire avec un recalcul du terme dipolaire à chaque pas de temps. Sans champ démagnétisant, le temps de calcul n'est divisé que par 2 par rapport à $n = 100$.

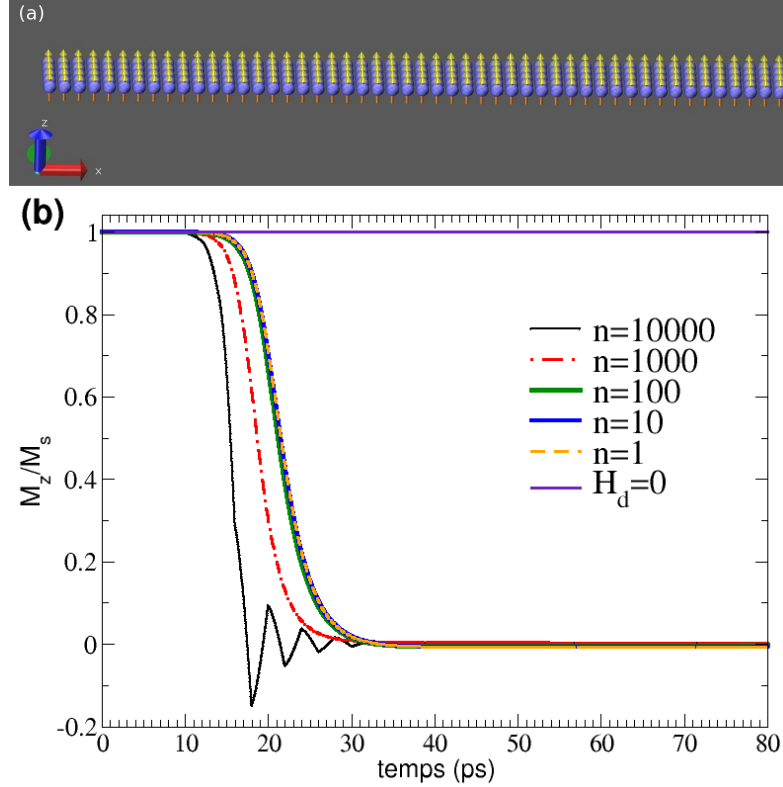


FIGURE 4.2 – (a) Schéma de la configuration initiale de spins ($50 \times 5 \times 1$) pointant suivant l'axe z du système. (b) Évolution de la composante M_z pour différentes valeurs de n . Le cas $H_d = 0$ correspond à un calcul sans champ démagnétisant donc avec un unique échange magnétique ($J=29$ meV/liaison). Le paramètre d'amortissement a été fixé à 0.1. Le temps de simulation est de 80 ps avec un pas de temps de 0.2 fs soit 400000 pas d'intégration.

Cette artifice numérique se révèle être essentiel pour des systèmes où l'interaction dipolaire est bien plus faible que l'échange. Ainsi pour des objets nanométriques, l'algorithme de type RESPA est à privilégier. En effet, il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre des sommations d'Ewald puisqu'une simple somme dans l'espace réel est numériquement atteignable. Dans notre exemple, le calcul du dipolaire n'a fait que de multiplier par deux le temps de calcul alors qu'il est multiplié par 91 avec un calcul à chaque pas de temps.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

n	Temps CPU(s)
1	2142
10	261
100	51.1
1000	27.8
10000	25.4
0	23.7

TABLE 4.1 – Temps CPU fonction du nombre n . Pour $n = 0$, le champ démagnétisant n'est pas calculé ($H_d = 0$).

Pourquoi négliger le terme dipolaire ?

Bien que nous venons de montrer comment prendre en compte cette interaction dans un code de dynamique de spins, nous allons faire l'hypothèse que l'interaction dipolaire magnétique est négligeable dans tous les systèmes étudiés dans cette thèse. La première raison concerne les simulations des systèmes infinis où cette anisotropie de forme est inexistante en raison du caractère symétrique. La seconde concerne les systèmes non-périodiques de petites tailles. Comme le montre la figure (4.1), l'interaction dipolaire est pratiquement négligeable jusqu'à 4\AA devant l'énergie d'anisotropie d'origine pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire. Néanmoins, nous avons montré que ces deux interactions pouvaient être considérées nulles au delà de cette distance sans impacter le modèle de magnétostriction. On peut donc supposer qu'en raison de sa faible amplitude, l'interaction dipolaire ne viendra pas perturber le modèle effectif de magnétostriction établi auparavant.

Un autre argument vient peser dans la balance. L'interaction dipolaire magnétique est souvent associée à l'unique source d'anisotropie de forme. Dans le cas de notre modèle de paires d'anisotropie, ce n'est pas le cas. Ayant une anisotropie de forme pseudo-dipolaire, le modèle rend compte de fait, d'une anisotropie de surface et incorpore des effets de tailles finies. Les spins étant couplés par l'interaction échange, on peut considérer qu'il existe une anisotropie de forme. De plus, le modèle a été paramétré sur des mesures expérimentales dont les valeurs comprenaient déjà une composante dipolaire qui a été de faite incorporée à la paramétrisation de l'anisotropie magnéto-cristalline de type pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire. L'ajout du terme dipolaire est sans doute superflu dans tous les systèmes périodiques et les objets de tailles nanométriques inférieures à la largeur de parois de domaines. Son coût numérique étant élevé, nous supposons l'interaction dipolaire négligeable devant les autres termes et mettons de côté les interactions à longue portées.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Ce chapitre a permis de passer en revue les composantes essentielles d'un modèle de dynamique de spin atomique. Nous avons fait le choix d'introduire un modèle de paires, fonction de la distance inter-atomique, capable de restituer l'essentiel des propriétés magnétiques du cobalt en température. Pour cela, l'échange magnétique a été paramétré pour reproduire la courbe d'aimantation en température. Pour restituer les quatre constantes indépendantes de magnétostriction du cobalt Hcp, nous nous sommes attardés à établir et à paramétrer un modèle de paires de l'anisotropie. Bien qu'introduit, les termes de DMI et d'interaction dipolaire ont volontairement été négligés dans notre modèle. L'ajout d'un champ magnétique externe n'a pas été abordé dans ce chapitre car cette interaction déjà fait l'objet de multiples discussions[32, 152, 153]. Les interactions qui ont été considérées dans ce chapitre sont toutes connectées avec le réseau atomique via une dépendance explicite de la distance entre les atomes. Le couplage de cette dynamique de spin atomique avec une dynamique moléculaire dont le rôle principal est de faire évoluer la position de ces atomes au cours du temps devient alors une évidence. La comparaison d'une dynamique de spin atomique avec une dynamique moléculaire magnétique est faite dans la section (6).

4.2.3 Échange diagonale : modèle isotrope d'Heisenberg

Il est bien connu que les métaux de transitions 3d présentent un ordre magnétique permanent jusqu'à des températures relativement élevées. Cet ordre magnétique ne peut être imputé à l'interaction dipolaire magnétique qui est tout simplement beaucoup trop faible. Il faut faire appel à la mécanique quantique pour comprendre l'origine des interactions responsables de cet état ordonné. On parle alors des interactions d'échange. L'interaction d'échange est une interaction provenant du principe d'exclusion de Pauli³ et de la répulsion Coulombienne. En effet, les corrélations entre deux électrons sont à l'origine d'une différence d'énergie entre une configuration parallèle et une configuration antiparallèle. En théorie, l'interaction d'échange requière l'intégration des fonctions d'onde électroniques qui doivent être antisymétriques lorsqu'on échange deux électrons. Il est cependant plus commode de raisonner sur la somme de tous les électrons d'un atome plutôt que sur chaque électron séparément. De cette manière, l'évaluation de l'énergie d'échange magnétique est donnée par l'énergie d'échange d'Heisenberg. Dans sa formulation originelle, celle-ci prend la

3. Principe proposé par Wolfgang Pauli en 1925 selon lequel les fermions (électrons par exemple) ne peuvent pas se trouver au même endroit et dans le même état quantique

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

forme,

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^{N_g} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (4.14)$$

où N_g est le nombre de premiers voisins et J la valeur de l'intégrale d'échange à la distance premier voisin. La présence du facteur $1/2$ est tout simplement là pour contrer l'effet du double comptage dû à la présence de la double somme sur i et j . Dans un modèle de dynamique de spin atomique où le réseau est fixe, l'intégrale d'échange est en réalité une série de valeurs discrètes correspondantes à la série des distances inter-atomiques pour les différentes couches de voisins[154]. Les calculs de premiers principes témoignent du fait que l'échange n'est pas toujours négligeable pour les voisins secondaires [15, 27]. Par conséquent, l'équation (4.15) se réécrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^{N_g} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (4.15)$$

où

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_j(\vec{r}_j) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

avec ϕ désignant la fonction d'onde[141].

Lors d'un couplage avec une dynamique moléculaire, le réseau devient mobile et nécessite un traitement continu de cette intégrale d'échange. J_{ij} est alors une fonction de paires dépendante de la distance entre les atomes[155, 156, 157]. Dans le cas du cobalt Hcp, nous profitons du fait qu'une série de valeurs discrètes correspondant à plusieurs couches de voisins a été déterminée par des calculs *ab initio* [27, 76, 158] pour l'ajuster sur un modèle d'Heisenberg. Une formule d'interpolation basée sur la courbe de Bether-Slater [159, 160] a été utilisée pour obtenir la fonction continue d'échange isotrope sur la gamme de distance s'étendant du premier au cinquième voisins. Cette courbe définie par la relation

$$J(r_{ij}) = -4\epsilon \left(-\frac{r_{ij}^2}{\sigma^2} + \delta \frac{r_{ij}^4}{\sigma^4} \right) e^{-\frac{r_{ij}^2}{\sigma^2}} \Theta(R_c - r_{ij}), \quad (4.16)$$

a trois paramètres $(\epsilon, \delta, \sigma)$ permettant d'autoriser un changement de signe de l'échange. Il peut par exemple être négatif à courte portée et positif à longue portée autorisant ainsi un changement d'état magnétique entre antiferromagnétique et ferromagnétique. Ici $\Theta(R_c - r_{ij})$ est la fonction d'Heaviside et R_c est la distance à partir de laquelle l'échange est supposé nul. R_c est donc le rayon de coupure. ϵ est homogène

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

à une énergie, σ est homogène à une distance et δ est un paramètre sans dimension. La figure (4.3) nous montre l'ajustement de ces trois paramètres pour s'accorder avec les données issues de la littérature. Cet ajustement est discutable par le fait que la pente de l'échange aux premiers voisins est un peu sous-estimée. Il se justifie cependant par la forme de l'équation (4.16). La décroissance est assurée par la partie exponentielle qui ne s'accorde pas avec la pente aux premiers voisins et la valeurs de l'échange aux seconds. Nous avons fait le choix de privilégier un terme non-nul aux seconds voisins et par conséquent sous estimer quelque peu la pente aux premiers voisins. Il est important de préciser qu'il s'agit là d'un modèle effectif censé restituer l'essentiel du comportement magnétique du matériaux. Le détail n'est pas accessible à cette échelle et obligerait à considérer des fonctions d'échange plus compliquées, au détriment de la performance numérique. Cet ajustement a la propriété de décroître

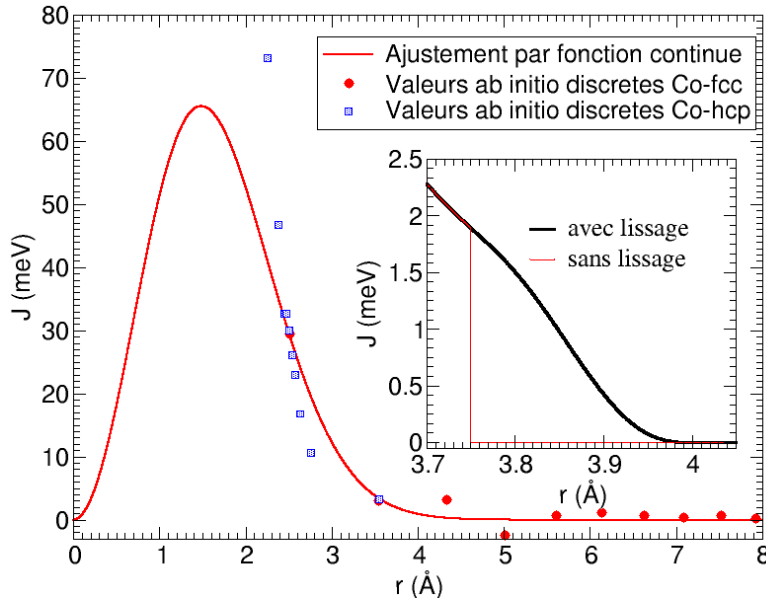


FIGURE 4.3 – Energie d'échange en fonction de la distance interatomique pour le Cobalt. La courbe rouge provient d'un ajustement des valeurs de l'intégrales d'échanges obtenu à partir de différents calculs sur du Co en structure Hcp et Hcc. Les points rouges sont issus d'un calcul TB-LMTO sur un Co Fcc [76] et les points bleus d'un calcul LMTO sur un Co Hcp[27]. Pour l'ajustement de la courbe rouge, les paramètres sont : $\epsilon = 44.6928\text{meV}$, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856\text{\AA}$. L'influence de la fonction de lissage au rayon de coupure est représentée dans l'encart en bas à droite pour un rayon de coupure entre le 2ème et 3ème voisin soit $R_c = 3.75\text{\AA}$.

très rapidement vers zéro en fonction de la distance. Ainsi après le second voisin soit environ 3.544\AA , la valeur de l'intégrale d'échange est suffisamment petite pour être supposée nulle. Par conséquent, le rayon de coupure sur lequel les voisins vont

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

couche de voisins	Nombre Hcp	distance Hcp (Å)	Nombre Fcc	distance Fcc (Å)
1er	12	2.491 (6) 2.503 (6)	12	2.5026
2ème	6	3.531	6	3.544
3ème	2	4.059	24	4.340
4ème	18	4.328 (12) 4.334 (6)	12	5.012
5ème	12	4.769	24	5.603
6ème	6	5.005	8	6.138

TABLE 4.2 – Tableau représentant le nombre de voisins et leur distances dans un cobalt Hcp et Fcc. Toutes les distances sont données en Angstrom (Å). Dans le cas du Co-Hcp, on a $a = 2.503\text{Å}$ et $c/a = 1.622\text{Å}$ et dans la cas du Co-Fcc, on a $a = 3.544\text{Å}$.

être sommés est pris entre la seconde et la troisième couche de voisins (Voir Tab. 4.2 pour les voisins et leurs distances). Pour éviter une coupure abrupte à R_c qui engendrerai des discontinuités importantes sur la valeur de l'échange et sur la force magnétique, une fonction de lissage est ajoutée dans le but de tendre vers zéro de manière continue entre R_c et R'_c . En effet, dans le cas d'un couplage avec une dynamique moléculaire, les atomes sont mobiles et sont susceptibles d'osciller autour de cette distance créant ainsi de graves sauts dans l'énergie. Un polynôme du 5ème degré vient alors assurer la continuité et la décroissance vers zéro (voir l'encart dans la figure 4.3). La description et la paramétrisation de la fonction de lissage est faite dans l'annexe D.

Les deux calculs *ab initio* s'accordent pour estimer la valeur d'échange pour un Co (Hcp ou Fcc) à 30 meV aux premiers voisins et 3.5 meV aux seconds. L'échange est donc la principale source d'énergie magnétique. En se limitant aux deux premières couches de voisins, la somme des énergies d'échange pour un atome est estimée à $12 * 30 + 6 * 3.5 = 381$ meV. La pulsation de ce terme énergétique s'élève donc à approximativement 5.78×10^5 Ghz. La période correspondante est donc de 1.7 fs. En respectant le critère d'acceptation, le temps d'intégration maximale pour décrire une telle dynamique ne doit pas dépasser 0.2 fs.

Cet important terme énergétique est responsable de l'état ferromagnétique que présente le cobalt jusqu'à la température de Curie[136]. Il est intéressant de regarder en détail la courbe d'aimantation en température prédite par un tel modèle effectif. A partir de simulations de dynamique de spin atomique où la température est contrôlée de manière stochastique avec un paramètre d'amortissement constant égal à $\alpha = 0.1$,

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

nous avons obtenus la courbe (4.4). L'aimantation a été suivie en fonction de la température canonique et microcanonique du système. On peut voir que les deux courbes ne sont pas confondues. Cependant, l'écart de T_c obtenu est très faible. On supposera par la suite $T_{\mu canonique} = T_{canonique} = T$. La sous-estimation de la T_c avec

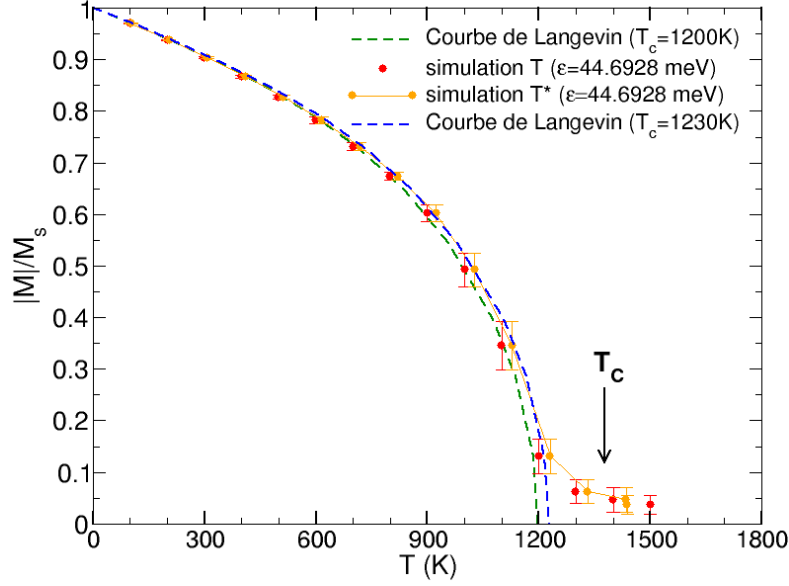


FIGURE 4.4 – Aimantation fonction de la température canonique (rouge) et microcanonique (orange) obtenue par simulation de DSA de 10^3 spins à l'aide du modèle semi-classique d'échange magnétique. Leur écart-type est représenté par une barre d'erreur rouge. Les valeurs des paramètres d'échange sont conformes à l'ajustement de $J(r)$ sur les valeurs *ab initio* (voir figure 4.3). Ces points numériques ont été ajustés par une fonction de Langevin décrivant la décroissance de l'aimantation en température en champ moyen. Des T_c égales à 1200 K (vert) et 1230 K (bleu) ont été nécessaires à l'ajustement.

de tels paramètres d'échange est évidente. La courbe d'aimantation en température suit la fonction de Langevin donnée par l'équation auto-cohérente[128, 32] :

$$\sigma = \frac{M}{M_s} = B_S\left(\frac{3S}{S+1}\sigma\frac{T_c}{T}\right) \quad (4.17)$$

où B_S est la fonction de Brillouin définie comme

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$$

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Pour $S = \infty$, la fonction de brillouin tend vers la fonction de Langevin :

$$B_S(x) \rightarrow \mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

La T_c obtenue avec cet ajustement est estimée à 1200K, soit une sous-estimation

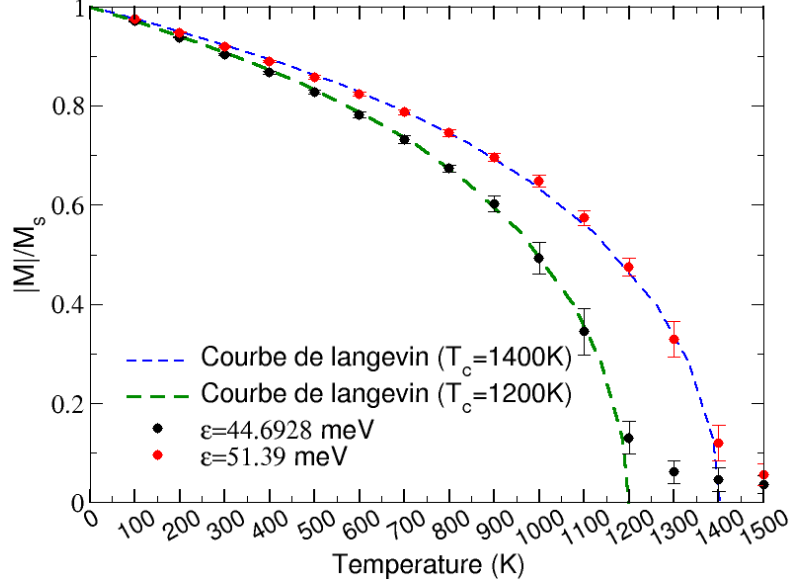


FIGURE 4.5 – Aimantation fonction de la température microcanonique obtenue par simulation de DSA à l’aide du modèle de la correction sur les deux premières couches de voisins. En noir, les points issus de l’ajustement sur les calculs de premiers principes ($\epsilon = 44.6928$ meV, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856$ Å) et en rouge ceux échantés ($\epsilon = 51.31$ meV, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856$ Å). La courbe en pointillée bleue a été obtenue à l’aide de la courbe de Langevin avec $T_c = 1400$ K et celle en verte avec $T_c = 1200$ K

de 15% de sa valeur expérimentale. Un ajustement par une fonction exponentielle décroissante des paramètres d’échange à l’aide de calculs de premier principe avait pourtant suffi à obtenir une T_c correcte dans le cas du fer [72]. Ce n’est pas le cas pour le cobalt. Pour ces simulations de dynamique de spin, le réseau est fixe et supposé hexagonal dans toute la gamme de température. En réalité, le matériau subit une transition de phase. Elle n’est pas reproduite par ces dynamiques mais le tableau 4.2 laisse penser que dans le cas des deux premières couches de voisins, l’environnement local d’un atome de cobalt change peu. L’unique moyen d’augmenter la T_c serait que le matériau se comprime avec la température afin d’augmenter les valeurs d’échange. La température est cependant responsable de l’effet inverse puisque le matériau a tendance à se dilater avec une augmentation de la température. Il

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

n'est pas question de remettre en doute les calculs *ab initio*. En effet, cette divergence provient sans doute de l'ajustement par la fonction 4.16 dont l'exponentielle décroissante tue l'échange aux troisièmes et quatrièmes voisins. D'après la Réf.[76], dans cette gamme de distances, la valeur J_{ij} est de 3.15 meV. Sur un nombre total de 20 voisins (18+2) en Hcp, cela représente un échange par atome de 63 meV soit 16.5% de la somme de l'échange aux premiers et seconds voisins. La sous-estimation de la T_c est donc due à la non prise en compte de la troisième et quatrième couches de voisins.

Ce constat souligne la difficulté de la paramétrisation de l'échange. Cette fonction est souvent vue comme une fonction à très courte portée et donc par conséquent avec une décroissance exponentielle. Dans le cas du fer, cette approximation semble convenable [72] mais elle est insuffisante pour restituer la T_c du cobalt. En toute rigueur, pour bien reproduire la T_c , il faudrait soit ajuster par une autre fonction beaucoup plus complexe, soit amplifier la valeur de ϵ de 15% afin de reporter l'échange à longue portée sur les deux premières couches de voisins. Dans un but d'optimisation numérique, nous avons fait le choix d'écranter cette fonction d'échange et de porter ϵ à 51.39 meV. La figure (4.5) montre la courbe d'aimantation en température avec de telles considérations et prouve l'accord avec la valeur de la T_c expérimentale. Néanmoins, la figure (4.6) montre que la décroissance en température de l'aimantation est comme dans le cas de Langevin plus rapide que celle observée expérimentalement dans les deux phases du Co (Hcp et Fcc). Pour conclure, nous avons pu constater que l'échange est responsable de l'alignement des moments magnétiques dans le cas du ferromagnétisme. Sa détermination en fonction de la distance radiale n'est pas simple pour le cobalt. Une forme exponentielle décroissante ajustée sur des calculs de premiers principes capture cependant l'essentiel du comportement. Néanmoins, il s'agit d'une interaction au caractère isotrope allant à l'encontre des mesures expérimentales qui toutes soulignent le caractère anisotrope de l'aimantation du cobalt. Bien que d'intensité moindre, des termes d'anisotropies doivent être ajoutés.

4.2.4 Echange symétrique : Anisotropie

L'échange isotrope que nous avons décrit jusqu'alors ne dépend pas du tout de la direction des moments magnétiques par rapport au cristal étudié. Or expérimentalement, tous les axes ne sont pas équivalents dans un cristal et il existe des axes cristallographiques (dits faciles) où l'aimantation s'aligne facilement avec un champ et des axes difficiles où l'on doit appliquer des champs plus élevés pour aligner l'ai-

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

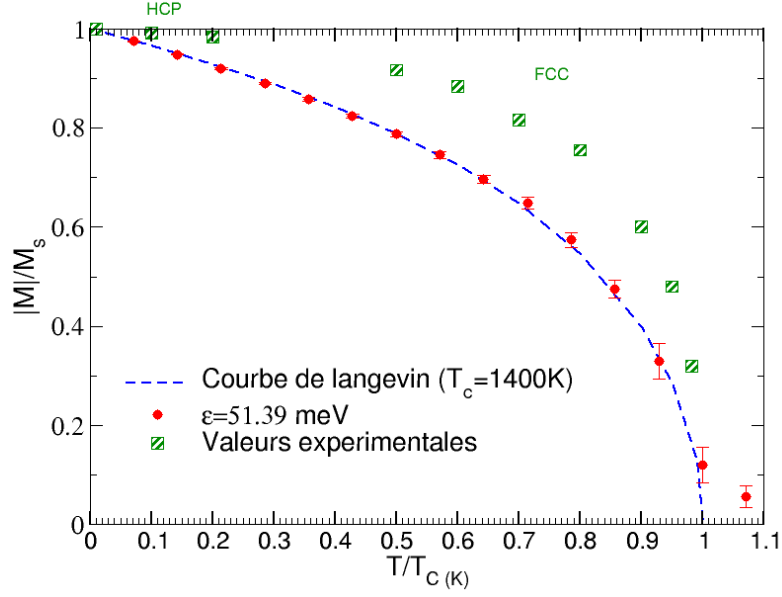


FIGURE 4.6 – Aimantation fonction de la température réduite T/T_c obtenue par simulation de DSA. En rouge, les points issus de l’ajustement sur les calculs de premiers principes ($\epsilon = 51.31$ meV, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856$ Å). La courbe en pointillée bleue a été obtenue à l’aide de la courbe de Langevin avec $T_c = 1400$ K. Les carrés verts représentent les valeurs expérimentales extraites de la Réf.[75].

mantation (voir figure (4.7)). L’invariance par rotation de l’échange magnétique ne peut donc pas expliquer l’existence de cette anisotropie. Pour ce faire, une autre interaction doit être invoquée. Le premier mécanisme auquel on peut songer est l’interaction magnétique dipolaire entre les spins. Cependant l’anisotropie résultant de cette interaction est tout simplement 1000 fois trop faible, pour expliquer les valeurs expérimentales des constantes d’anisotropie volumique et surfacique [161, 3].

Depuis les travaux de Bloch and Gentile[162] et de Van Vleck[163], l’origine physique de cette anisotropie intrinsèque est attribuée au couplage spin-orbite, c’est-à-dire la modification de l’énergie de l’électron due à l’interaction de son spin avec le moment orbital résultant de son mouvement autour du noyau[164]. En effet, si $\lambda = 0$ dans l’équation (4.6), tous les termes d’anisotropie sont nuls.

Cette section est consacrée à l’étude de l’influence des orientations cristallines sur la dynamique d’aimantation à l’échelle atomique.

Intérêt du modèle de Néel.

Il existe de nombreuses façons bien établies de caractériser cette énergie libre anisotrope. La première consiste à écrire l'énergie libre anisotrope E_a sous la forme d'un développement en puissance des cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes du réseau cristallin. On peut également l'écrire de façon équivalente à l'aide d'un développement en harmoniques sphériques. L'expérience montre que le développement est rapidement convergent et que par conséquent seul les premiers termes suffisent. Un tel développement est caractérisé par des constantes d'anisotropie, notées K_i , dépendantes par exemple de la température, de l'amplitude du champ magnétique appliqué et des déformations. Toutes ces constantes sont déterminées de façon expérimentale. La symétrie par renversement du temps impose à l'énergie d'être invariante par transformation de \vec{M} en $-\vec{M}$. Ainsi, seul les termes d'ordre pair subsistent.

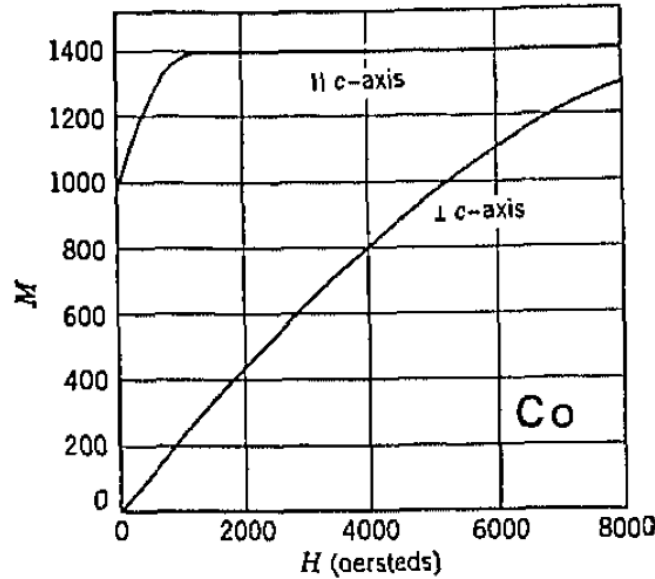


FIGURE 4.7 – Courbe d'aimantation du Cobalt dans deux directions cristallographiques différentes (d'après Morrish[165])

Pour les cristaux cubiques comme Fe et Ni, le premier terme non nul est d'ordre 4. L'énergie d'anisotropie s'écrit alors :

$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (4.18)$$

où $\alpha_1 = \sin(\theta) \cos(\phi)$, $\alpha_2 = \sin(\theta) \sin(\phi)$, et $\alpha_3 = \cos(\theta)$ sont les cosinus directeurs

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

	Fe Fcc (J/m ³)	Co-Hcp (J/m ³)	Ni Bcc (J/m ³)
K_1	4.81×10^4	5.2×10^5	-5.7×10^3
K_2	-1.3×10^3	1.2×10^5	-2.3×10^3

TABLE 4.3 – Valeurs expérimentales des constantes d'anisotropie à température ambiante extraites de [75].

de l'aimantation par rapport aux axes cubiques et K_1 et K_2 sont les deux constantes d'anisotropie du matériau. Ces deux constantes sont facilement mesurables expérimentalement.

Dans le cas des cristaux hexagonaux comme le cobalt, le terme de second ordre est non nul. L'énergie d'anisotropie s'écrit alors :

$$E_a = K_1^h (\sin^2(\theta)) + K_2^h (\sin^4(\theta)) + K_3^h (\sin^6(\theta) \cos(6\phi)) \quad (4.19)$$

où θ et ϕ sont les angles sphériques usuels avec l'axe polaire défini parallèle à l'axe c du cristal.

Le tableau 4.3 rassemble les valeurs d'anisotropie à température ambiante pour les trois principaux métaux de transition. Les valeurs d'anisotropie mesurées sur un matériau massif peuvent être considérées faibles en comparaison avec l'échange magnétique. En effet, $5.2 \cdot 10^6$ erg.cm⁻³ correspond pour le cobalt à une énergie de 35.6 μ eV/atome soit 4 ordres de grandeur de moins que l'échange.

Cette description de l'anisotropie en terme de développement en puissance des cosinus directeurs de l'aimantation est usuelle pour une description macroscopique de l'anisotropie d'un matériau. Elle est simple et facile à visualiser grâce à la traduction directe des mesures expérimentales. Néanmoins cette vision uniaxe de l'anisotropie est quelque peu restrictive pour une description détaillée de l'anisotropie à l'échelle atomique où la connexion avec le réseau cristallin est essentiel. Cette connexion de l'anisotropie au réseau cristallin soulève encore de grandes interrogations [152, 166]. La plupart des modèles atomiques de la dynamique de l'aimantation mettent de côté toutes ces questions et postulent l'existence d'une anisotropie unique derrière un modèle uniaxe ou cubique selon les cas. De cette manière, on trouve l'anisotropie écrite comme :

$$E_a^i = K (\vec{n} \cdot \vec{s}_i)^2 \quad (4.20)$$

où \vec{n} est un paramètre fournit par l'utilisateur correspondant à l'axe de facile aimantation.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

tation du matériau. Cette direction est tout simplement issue de l'expérience. Dans le cas du Cobalt, il s'agit souvent de l'axe c même si ce n'est pas le cas pour des nanoplots de Cobalt[56]. De cette manière, la partie symétrique de l'échange s'écrit :

$$J_{ij}^S = K \delta_{ij} \begin{pmatrix} n_1^2 & n_1 n_2 & n_1 n_3 \\ n_2 n_1 & n_2^2 & n_2 n_3 \\ n_3 n_1 & n_3 n_2 & n_3^2 \end{pmatrix} \Theta(R_c - r_{ij})$$

avec

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$$

Ce terme énergétique répond à l'objectif de restituer le comportement expérimental. Cependant, il nie la présence de environnement local des spins. De ce fait, il n'est pas dépendant des contraintes appliquées du matériau. Pour la dépendance en température, il est nécessaire d'introduire non plus une constante d'anisotropie K mais une fonction dépendante de la température issue encore une fois des mesures expérimentales. Cette définition peut cependant être critiquée dans un modèle atomique puisqu'elle est issue d'une description macroscopique. Il ne s'agit pas de remettre en cause les travaux qui ont précédé, mais d'attirer l'attention du lecteur sur la difficulté de paramétrer l'anisotropie. En ce sens où le couplage avec une dynamique moléculaire nous a conduit à nous poser des questions de fond sur cette interaction. La question est en réalité très simple. En supposant un solide dont les atomes sont en mouvement brownien avec la température, quel potentiel magnétique est capable d'en tenir compte pour restituer l'anisotropie magnétique des matériaux ? Le modèle d'anisotropie uniaxe ne semble pas répondre à ce critère puisqu'il s'agit d'un modèle d'auto-interaction. Dans l'image des potentiels de paires de la dynamique moléculaire, on recherche un modèle anisotrope de paires du Cobalt tenant compte de l'axe des liaisons du système permettant de restituer la magnétostriction du matériau. Cette problématique a un lien direct avec le modèle d'anisotropie de Néel. En effet, pour calculer l'énergie d'un solide en fonction d'un nombre restreint de paramètres, Néel (1957)[3] remarque qu'une approximation commode est d'écrire celle-ci comme la somme d'énergie de paires. A l'époque deux problèmes se posaient à lui. D'une part expliquer l'augmentation de l'énergie d'anisotropie à la surface et de l'autre comprendre les phénomènes d'ordre et de désordre dans les alliages magnétiques et les solutions solides métalliques[3]. La magnétostriction était également

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

une de ses préoccupations. Pour cela, il a proposé un modèle phénoménologique du couplage magnetocristallin décrivant à la fois la magnétostriction et l'anisotropie magnétocristalline de surface.

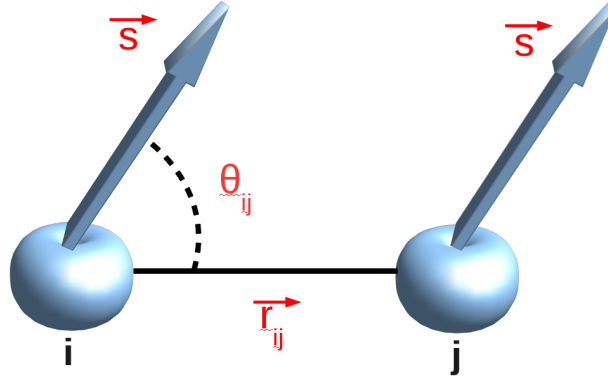


FIGURE 4.8 – Schéma du modèle de Néel. L'invariance selon ϕ n'est pas représentée.

Le modèle d'anisotropie de paires de Néel est valable pour les métaux de transitions. Néel envisage un mécanisme simple : à la surface d'un cristal cubique, la symétrie est abaissée par rapport au volume. Dans le cas des environnements cubiques, des termes d'ordre deux (interdits dans le volume) apparaissent dans l'énergie magnétocristalline donnant lieu à une énergie d'anisotropie magnétique de surface. Considérons par exemple deux atomes à spins colinéaires séparés d'une distance r_{ij} (voir figure 4.8). La symétrie de cette paire d'atomes est axiale et donc l'énergie d'anisotropie ne peut dépendre que de l'angle θ_{ij} entre les moments magnétiques et le vecteur joignant les deux atomes ainsi que de la distance r_{ij} qui les séparent. Néel postule que cette énergie d'interaction anisotrope est de la forme :

$$E_a^i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} g(r_{ij}) \left(\cos(\theta_{ij})^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (4.21)$$

où N_v est le nombre de voisins. D'après Néel, le coefficient $g(r_{ij})$ contient nécessairement le terme dipolaire en $-3\mu^2/r^3$. Etant trop faible pour expliquer l'anisotropie et la magnétostriction observées [161, 167], $g(r_{ij})$ doit contenir d'autres termes d'origine spin-orbite dont la décroissance avec la distance est plus rapide. Tel qu'il est présenté par Néel, ce modèle d'anisotropie n'est pas strictement un modèle de paires

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

puisque'il suppose que les spins soient colinéaires⁴. Delacheisserie [168] décrit cette interaction comme une anisotropie à un ion magnétoélastique. Il s'agit en effet d'une anisotropie uniaxe (voir équation 4.21) capable de tenir compte de l'environnement local du spin à travers les axes cristallins du système et la distance entre les atomes. Néel fera deux hypothèses. La première est de ne considérer que les interactions entre couples d'atomes de premiers voisins. De ce fait, elle n'est à considérer que pour des simulations où le champ démagnétisant est négligeable. Dans le cas d'une simulation atomique dont les échelles de grandeurs se limitent à quelques dizaines de nanomètres, cette hypothèse est vérifiée. La seconde hypothèse concerne la forme de la fonction $g(r_{ij})$ qui est supposée être une simple fonction affine écrantée $l + mr$. Ce modèle permettra à Néel de calculer la magnétostriction du nickel. En effet, à partir d'un développement de l'énergie magnétique d'anisotropie autour d'une petite déformation, Néel exprime les deux constantes de magnétostriction d'un Ni Bcc en fonction de l et m . De cette façon, en connaissant les valeurs expérimentales de ces deux constantes de magnétostriction et des constantes élastiques du Ni, il a pu calculer les valeurs de l et m , qu'il a trouvé positives. La discussion autour de ces coefficients est quasi-inexistante. En effet, le résultat est quelque peu troublant. Il postule en effet une fonction plus rapidement décroissante que $1/r^3$ et conclue avec une droite affine croissante.

Pour conclure, Néel a rapproché quantitativement cette anisotropie due à la rupture de symétrie à la surface, de celle produite par une déformation du réseau cristallin et liée à la magnétostriction. En utilisant les constantes de magnétostriction, connues expérimentalement, il a pu prédire l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnétocristalline de surface du Ni. Outre son importance historique, le modèle de Néel donne une interprétation extrêmement simple et claire de l'origine physique du phénomène, ainsi que des ordres de grandeurs corrects, simplement sur la base d'arguments de symétrie.

Le modèle pseudo-dipolaire de Néel pour les cristaux hexagonaux.

2 is not equal to 3 — not even for very large values of 2.

Grabel's law

Ce même modèle a été ensuite généralisé aux cristaux hexagonaux de cobalt [169] pour prédire l'énergie de surface (0001). Le modèle est identique à la formulation

4. Deux spins (\vec{s}_1, \vec{s}_2) sont colinéaires si et seulement si le produit scalaire $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ vaut 1

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

originale de Néel c'est-à-dire à spins colinéaires, aux premiers voisins et à l'ordre pseudo-dipolaire. La fonction $g(r_{ij})$ est toujours supposée comme étant une droite affine dont les deux paramètres ont été trouvés positifs. Ce papier vient cependant valider le modèle de Néel comme modèle d'anisotropie de surface du cobalt.

On peut cependant s'interroger sur la validité et l'interprétation des résultats. Il est tout de même osé de vouloir prédire les quatre constantes de magnétostriction, l'énergie magnétocristalline de volume et celle de surface, avec un modèle d'anisotropie à spins colinéaires et de surcroît aux premiers voisins. De plus, le signe positif de l et m laisse pantois quant à l'interprétation physique du phénomène. L'anisotropie serait donc à la fois croissante aux premiers voisins et décroissante à courte portée. Si tel est le cas, l'allure de l'anisotropie en fonction de la distance ne semble pas triviale. A ma connaissance, l'étude de l'évolution de l'anisotropie en fonction de la distance est encore un problème à ce jour. La raison est simple. Bien que l'introduction du couplage spin-orbite dans un calcul *ab initio*, nécessitant l'utilisation de la théorie relativiste de Dirac est aujourd'hui faisable [170], les valeurs d'anisotropie magnétocristalline résultant de ces calculs sont en désaccords avec les résultats expérimentaux. Ceci est probablement dû au fait que l'énergie d'anisotropie volumique est de l'ordre de quelques μeV , alors que l'énergie totale est de plusieurs eV. Les calculs sont donc extrêmement délicats et les résultats trop incertains pour déduire des lois générales du comportement de l'anisotropie à l'échelle atomique.

La connexion avec une dynamique moléculaire oblige à s'interroger sur la prise en compte de l'anisotropie. En effet dans une dynamique de spin atomique, les moments magnétiques ne sont colinéaires qu'en situation rigoureusement ferromagnétique. Dans l'image du ferromagnétisme de Langevin, ceci n'est jamais le cas en température. Il faut donc un modèle d'anisotropie de paires à spin non-colinéaires. Ce dernier découle naturellement des termes de la formule 4.7. D'après la Réf.[140], aux mêmes ordres des perturbations, viennent s'ajouter les termes pseudo-quadrupolaire et pseudo-dipolaire. Nous allons nous intéresser tout particulièrement à ces deux

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

termes. D'après [168], on les écrit :

$$\begin{aligned}
 E_a^i = & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} g_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) - \\
 & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} q_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) - \\
 & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} q_2(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 \right)
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

où $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/|\vec{r}_{ij}|$ désigne le vecteur unitaire le long de la paire et $g_1(r_{ij}), q_1(r_{ij})$ et $q_2(r_{ij})$ sont des fonctions de la position rapidement décroissantes avec la distance. Lorsque g_1 , q_1 et q_2 sont des fonctions de la distance, les effets de forme de l'échantillon ne sont pas totalement pris en compte puisqu'en pratique N_v ne tend pas vers l'infini. L'interaction étant toujours entre \vec{s}_i et \vec{s}_j , l'appellation quadupolaire est abusive puisqu'il ne s'agit pas ici d'un véritable quadupole mais d'un dipolaire d'ordre supérieur. On retrouve ce terme très tôt sous la dénomination "quadupole-quadupole coupling" dans les références[171, 172]. L'équation (4.22) est équivalente aux termes de Néel dans le cas de spins colinéaires[3] :

$$E_a^i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} g(r_{ij}) \left(\cos(\theta_{ij})^2 - \frac{1}{3} \right) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_v} q(r_{ij}) \left(\cos(\theta_{ij})^4 - \frac{30}{35} \cos(\theta_{ij})^2 + \frac{3}{35} \right) \tag{4.23}$$

avec

$$\begin{cases} g_1(r_{ij}) = g(r_{ij}) + \frac{12}{35}q(r_{ij}) \\ q_1(r_{ij}) = \frac{9}{5}q(r_{ij}) \\ q_2(r_{ij}) = -\frac{2}{5}q(r_{ij}) \end{cases}$$

L'écriture de ces deux termes d'anisotropie soulève de véritables questions de fond. La première concerne leur origine. Grâce à (4.7), il est aujourd'hui probable qu'ils proviennent de l'interaction spin-orbite. La seconde concerne leur forme. Selon la littérature, ce modèle n'a pas été testé et paramétré pour plusieurs couches de voisins. Aux premiers voisins les calculs montrent une droite croissante pour l'estimation de l'énergie d'anisotropie [3, 169]. A cause du support des fonctions d'onde, les fonctions $g_1(r_{ij}), q_1(r_{ij})$ et $q_2(r_{ij})$ doivent présenter une décroissance plus rapide

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

que $1/r^3$. Il paraît difficile de réconcilier ces deux comportements. L'établissement d'un modèle d'anisotropie de paires à plusieurs couches de voisins s'est donc révélé nécessaire.

Dans cette thèse, plusieurs hypothèses concernant l'anisotropie ont été faites. La première consiste à mettre de côté l'anisotropie uniaxe. Nous considérons que cette forme d'anisotropie peut-être contenue dans l'ajustement des termes de paires pseudo-dipolaire et quadrupolaire. Les trois fonctions $g_1(r_{ij}), q_1(r_{ij})$ et $q_2(r_{ij})$ seront ainsi écrantées pour compenser cette anisotropie uniaxe. Un tel modèle échouera bien sûr à décrire le comportement d'un unique spin isolé puisque l'existence d'une énergie d'anisotropie suppose une interaction avec d'autres spins. Le domaine de validité du modèle se limitera donc à une collection de spins en interaction. Cette hypothèse est d'ailleurs faite par la plupart des potentiels mécaniques utilisés en dynamique moléculaire. Une seconde hypothèse concerne le comportement à longue portée dipolaire magnétique. L'échelle caractéristique des simulations sera de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. De cette façon, dans le cas d'un matériau relativement doux comme le cobalt, cette échelle est inférieure à la largeur de domaines magnétiques. La section (4.2.2) nous permet de conclure que le dipolaire n'est pas une interaction prédominante à cette échelle et qu'il est raisonnable de ne pas en tenir compte. Une troisième hypothèse consiste à négliger le terme antisymétrique de l'échange nommé le Dzyaloshinski-Moriya (voir section (4.2.1)). En effet, ce terme apparaît négligeable dans des systèmes de haute dimensionnalité [143]. La suite de cette section est entièrement consacrée à la paramétrisation des termes d'anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire.

Ajustement du modèle de Néel sur des calculs de premier principe

« La différence entre la théorie et la pratique c'est qu'en théorie, il n'y a pas de différence entre la théorie et la pratique. »

Jan van de Sneptscheut

Dans l'objectif d'une modélisation multi-échelle, l'idéal est d'ajuster les termes énergétiques effectifs d'anisotropie sur des calculs de premiers principes. Quelques μeV sont difficilement atteignables avec ce type de simulation dont la précision numérique est inférieure à plusieurs dizaines de μeV . L'obtention du comportement de l'anisotropie du cobalt dans le volume, paraît donc difficilement adressable par ce type de modélisation. Cependant, les structures 1D sont connues pour faire aug-

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

menter l'anisotropie en raison de leur faible symétrie. En effet, Autès *et al*[173] ont montré que l'anisotropie magnétique d'un fil de Fe change rapidement avec la distance interatomique. Un changement d'axe de facile aimantation a été obtenu sous compression. Nous avons donc procédé à des calculs *ab initio* similaires sur une chaîne 1D d'atomes de cobalt visant à explorer le comportement de l'anisotropie magnétique en fonction de la distance. Pour cela, nous avons utilisé un code de DFT basé sur l'expansion en ondes planes des fonctions d'ondes (Quantum Espresso [174]). Une super-cellule constituée d'une boîte de simulation contenant un seul atome a été utilisée. Nous avons appliqué des conditions périodiques dans les trois dimensions. La périodicité le long des axes x et y a été étendu à 15 Å pour éviter les interactions entre fils, mimant ainsi sa structure 1D selon z. La taille de la cellule varie de sorte que la distance entre ces atomes est comprise entre 2 et 7 Å. Les calculs ont été réalisés en LSDA avec une paramétrisation de l'échange-corrélation de type Perdew-Zunger. Un Pseudo-Potentiel relativiste complet a été utilisé[170]. Le rayon de coupure de l'énergie a été fixé à 35 Ryd pour la fonction d'onde et 250 Ryd pour la densité de charge. Une grille de 500 K points a été suffisante pour assurer une précision en dessous de 0.1 meV sur l'énergie totale. Les calculs du moment magnétique et de sa direction sont effectués en spins non-colinéaires. Un élargissement de Marzari et Vanderbilt avec une largeur de 0.02 Ryd a été utilisé pour simuler le caractère métallique dans la direction z.

Les calculs ont montré qu'une expansion au second ordre de la MCAE ($E(\theta) - E(0) = K \sin^2(\theta)$) est une excellente approximation pour le Cobalt. Ceci est en effet illustré par la figure (4.9) qui représente l'énergie totale du système en fonction de l'angle d'aimantation pour un paramètre de maille donné (3.20 Å). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Autès *et al*[173] sur des fils de Fe. La comparaison de l'énergie totale à $\theta = 90$ et $\theta = 0$, nous a conduit à calculer la MCAE pour différents paramètres de maille et ainsi obtenir son comportement en fonction de la distance entre les atomes. La figure (4.10) regroupe tous les résultats des calculs PWSCF. Tout comme dans le Fe, la MCAE du cobalt présente un changement de signe. Dans ce matériau, il a lieu pour un paramètre de maille égale à 2.42 Å. A cette distance, l'axe z bascule d'un axe difficile d'aimantation à un axe facile d'aimantation. L'aimantation fil de cobalt a donc tendance à être perpendiculaire pour des petites distances (souvent dans un régime de compression) tandis qu'elle est parallèle au fil pour des distances supérieures à 2.42 Å. Il est important de préciser que tous ces calculs ont été réalisés sur un fil de Cobalt non-supporté, c'est-à-dire

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

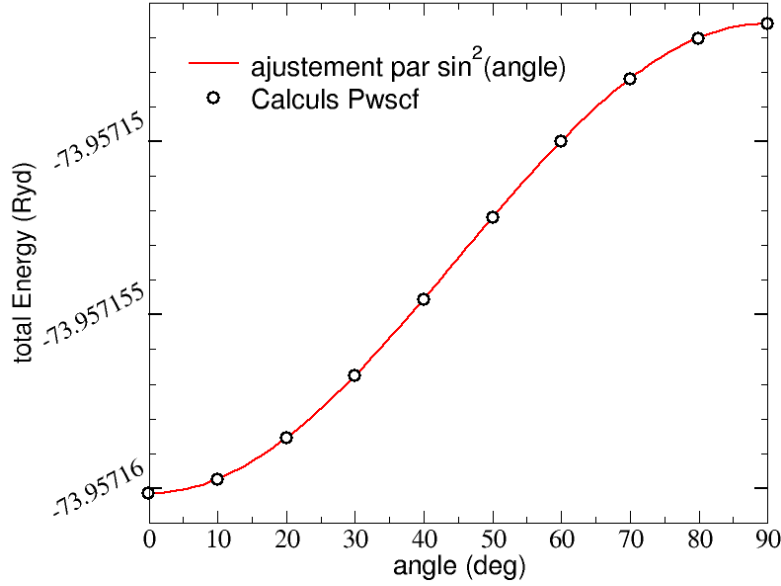


FIGURE 4.9 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle de l'aimantation. Les cercles noirs représentent les valeurs trouvées par le code PWSCF pour une chaîne de Co dont les atomes sont distants de 3.20 Å. La courbe rouge représente l'ajustement par une fonction en \sin^2 de l'angle de l'aimantation.

libre. Expérimentalement, les fils sont toujours déposés sur un substrat ce qui peut changer la direction de cet axe facile par polarisation (Co/Pt par exemple [175]). L'analyse de ces points de MCAE en fonction de la distance est riche. Premièrement, il ne s'agit pas d'une simple fonction décroissante. On peut distinguer deux régimes. Un premier où l'anisotropie croît avec la distance de 2Å à 3.5Å et un second avec une décroissance relativement lente vers zéro. Autour de 2.5Å représentant la distance moyenne aux premiers voisins en volume, l'anisotropie est proche de zéro. Cette dernière serait maximale aux alentours de 3.2Å, c'est à dire proche des seconds voisins en volume. La valeur de ce maximum est tout de même de 8meV. Dans le cas du fil, l'anisotropie aux seconds voisins ($\approx 5\text{Å}$) n'est pas négligeable compte tenu du fait qu'elle est faible aux premiers.

Les différentes ruptures de pente dues à des nœuds dans la densité d'états électroniques que présente la courbe obtenue numériquement par calculs de premier principe, la rendent difficile à ajuster par une fonction continue contenant un nombre de paramètres limités. La courbe rouge représente l'ajustement par une fonction de type Bethe-Slater définie par l'équation (4.16). L'ajustement est loin d'être parfait mais permet néanmoins de traduire l'essentiel du comportement de l'anisotropie avec un nombre minimal de trois paramètres. Une étude approfondie sur le fil de Co

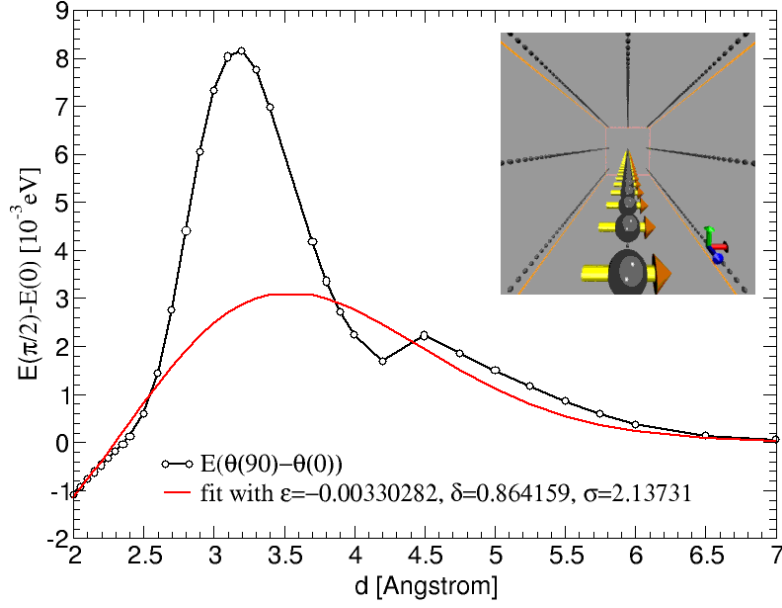


FIGURE 4.10 – Variation de l'anisotropie magneto-crystalline (MCAE en meV) d'un fil mono-atmique de Cobalt en fonction de la distance inter-atmique (ligne noir) obtenue par calculs *ab initio*. Une valeur positive de la MCAE correspond à un axe facile parallèle au fil. Une fonction d'anisotropie $g_1(r)$ d'une forme analytique similaire à l'équation(4.16) est ajustée sur les valeurs *ab initio* (ligne rouge). Les paramètres de la fonction d'anisotropie sont les suivants : $\epsilon = -3.30282\text{eV}$, $\delta = 0.864159$ and $\sigma = 2.13731\text{\AA}$. De la même façon que pour la fonction d'échange, un lissage de cette fonction d'anisotropie a été incorporé mais n'est pas représenté sur la figure. Un aperçu de la configuration magnétique perpendiculaire est donné sur l'encart en haut à droite.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

couche de voisins	$E(\pi/2)-E(0)$ meV
1	-0.078
2	-0.119
3	+2.57
4	-3.05
5	+2.081
6	+0.442

TABLE 4.4 – Valeur d'anisotropie trouvée avec une DSA pour des R_c différents. $E(90)$ désigne une aimantation suivant l'axe c du Co-Hcp avec $a = 2.507$ Å et $c/a = 1.62445$ et $E(0)$ une aimantation perpendiculaire. Un signe positif signifie un axe facile suivant l'axe c du Cobalt.

magnétique est présentée dans la section (6).

Cette étude sur la MCAE d'un fil de cobalt soulève quelques interrogations notamment sur la notion de transferrabilité des résultats obtenus en 1D. En effet, il est tout à fait possible d'ajuster les calculs *ab initio* sur le fil par le modèle pseudo-dipolaire d'anisotropie et de miser sur ses qualités de transferrabilité pour l'utiliser en tant que modèle de paires du "bulk". Bien que l'anisotropie d'un fil soit élevée en raison de sa faible dimensionnalité, étant un modèle directionnel, la sommation sur tous les voisins du termes pseudo-polaires peut conduire à une anisotropie par atome inférieure, pour le plan ou le volume. Dans tous les cas, cela suppose de ne prendre en compte que les premiers voisins pour le calcul de l'anisotropie. Tout comme l'échange, les couches de voisins suivantes jouent un rôle essentiel. En effet, l'énergie d'anisotropie trouvée avec ce jeu de paramètres dans le volume est calculée dans le tableau(4.4) en fonction du nombre de couches de voisins : L'interprétation de ce tableau laisse à penser que ce modèle de paires de l'anisotropie est lentement convergeant puisque la valeur de l'anisotropie et son signe change d'une couche de voisins à une autre. La transferrabilité n'est donc pas garantie. La valeur aux premiers voisins est cependant dans le bon ordre de grandeur et qui plus est de bon signe. Bien que certainement le fruit du pur hasard, elle pourrait constituer une bonne approximation pour un modèle effectif. Néanmoins, les valeurs de constantes de magnétostriction obtenues avec cette paramétrisation ne sont pas en accord avec l'expérience. Ce point est détaillé dans la suite de ce chapitre.

Un petit bilan est nécessaire à ce stade du chapitre. D'après les développements perturbatifs de l'Hamiltonien à 2 sites avec échange et couplage spin-orbite, on a connaissance des principaux termes énergétiques qu'il est nécessaire d'introduire pour traduire le couplage magnéto-mécanique du Cobalt. Les calculs *ab initio* ont

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

permis une paramétrisation précise de l'échange magnétique. Cette méthode échoue cependant à restituer l'anisotropie magnétique en volume du Cobalt en raison de sa faible amplitude. A partir d'un calcul 1D où la basse-dimensionnalité exacerbe le caractère anisotrope, nous avons obtenu une courbe d'évolution de l'anisotropie en fonction de la distance. La transférabilité de ces paramètres à un matériau 3D est un échec. Par conséquent, la voie qui consiste à ajuster un Hamiltonien effectif sur le résultat de calculs de premiers principes sur le fil est à exclure. Une alternative consiste à soit bâtir un modèle effectif entièrement ajusté sur des valeurs expérimentales, soit augmenter le nombre de termes pris en compte dans la formule (4.7). Dans le cas du cobalt et plus particulièrement de l'anisotropie, on a 6 grandeurs à notre disposition : l'énergie d'anisotropie volumique à 300K, l'énergie surfacique à 300 K et les quatre constantes de magnétostriction à 300 K.

Un modèle de paires effectif de l'anisotropie.

With four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk

John von Neumann

La restitution du comportement magnéto-élastique du Co donne accès à la dépendance avec la distance des termes de l'Hamiltonien (4.7) [176]. En effet, l'énergie volumique et surfacique donnent une indication sur les valeurs d'anisotropie pour un paramètre de maille donné mais la magnéto-élasticité donne en plus des informations sur la dérivée de cette fonction autour d'une petite déformation du réseau. Ishio *et al*[177] ont proposé de généraliser le modèle de Néel initialement proposé pour les cristaux cubiques à des cristaux hexagonaux et plus particulièrement le Co. Cette méthodologie sera reprise plus tard par Bruno[169] puis par Cullen[178]. Le but était d'obtenir un modèle d'anisotropie de surface en accord avec les constantes de magnétostriction expérimentales du Co. Dans le cas de Bruno, plusieurs hypothèses ont été faites :

1. La fonction $g_1(r)$ doit décroître très rapidement, de sorte que l'on peut négliger les interactions au delà de la première couche de voisins.
2. on peut développer la fonction $g_1(r)$ autour de la distance interatomique d'équilibre r_0 , en ne gardant que les termes d'ordre minimal soit $g_1(r) = l + mr$.
3. Pour tous les développements, un hexagonal compact avec $c/a = \sqrt{8/3}$ est supposé.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

	calcul	exp
λ_a	-74×10^{-6}	-50×10^{-6}
λ_b	18×10^{-6}	-107×10^{-6}
λ_c	65×10^{-6}	126×10^{-6}
λ_d	-105×10^{-6}	-105×10^{-6}
E_v	$1.2 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$	$5.1 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$
E_s	0.84 erg/cm^2	0.5 erg/cm^2

TABLE 4.5 – Valeurs des constantes de magnétostriction et d'énergies d'anisotropie obtenues par le calcul [169] et expérimentalement [40, 179, 75]. E_v désigne une anisotropie de volume et E_s une anisotropie de surface.

L'énergie magnéto-élastique a été développée autour d'une petite déformation et exprimée en fonction des paramètres l et m . En exprimant les quatre constantes de magnétostriction en fonction de ces deux paramètres, il a utilisé une méthode de moindres carrés pour extraire l et m à partir des valeurs expérimentales ($\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$ et λ_d). Le résultat de cette minimisation a donné $l = 6.1 \times 10^{-16} \text{ erg}$ et $r_0 m = 1.14 \times 10^{-16} \text{ erg}$. Les grandeurs magnétiques obtenues par Bruno sont regroupées dans le tableau (4.5). Ces travaux montrent qu'il est impossible de retrouver simultanément les quatre signes des constantes de magnétostriction. Le même constat a été fait par Ishio *et al* [177]. D'après Cullen [178], ce problème serait réglé en introduisant des constantes élastiques internes non relaxées dont l'origine physique traduirait l'existence de contraintes internes. L'hypothèse avancée par Bruno consiste plutôt à prendre en compte d'avantage de voisins et ainsi à avoir plus de paramètres pour ajuster ces quatre constantes. Le problème de la sous-estimation de l'énergie d'anisotropie volumique aurait la même origine. L'énergie de surface calculée par Bruno serait en accord avec celle obtenue expérimentalement par Chapper *et al* [179] sur des interfaces de Co/Au. L'ordre de grandeur et le signe seraient bons. Le terme pseudo-dipolaire de Néel serait donc adapté à la description des surfaces. Plus de vingt ans ont passé depuis ces travaux. Avec le développement récent des calculs de premiers principes et des dynamiques moléculaires, il serait bon d'avoir un œil critique sur ces résultats :

1. Les paramètres l et m sont positifs, l'anisotropie serait donc croissante aux premiers voisins. Cette constatation est étonnante lorsqu'on prétend que $g_1(r)$ doit décroître si rapidement que l'interaction est négligeable pour des distances supérieures. En effet, si tel est le cas, l'anisotropie passe par un maximum pour une distance supérieure à celle des premiers voisins et renforce l'idée de considérer un modèle de paires avec plusieurs couches de voisins. Voir similitudes

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

avec l'anisotropie du fil de cobalt (4.9).

2. P. Bruno[169] calcule son anisotropie de surface à partir d'une surface libre et la compare à des résultats expérimentaux obtenus sur une interface Co/Au. Récemment, il a été montré qu'entre une situation libre et une interface de Co/Cu par exemple, les signes de l'anisotropie de surface sont contraires[180, 181].
3. Les modèles de paires sont peu fiables aux premiers voisins [88].
4. L'hypothèse d'un c/a idéal dans le développement de l'énergie magnéto-élastique est controversée par le fait que le terme pseudo-dipolaire est nul dans ce cas là. En effet, pour $c/a = \sqrt{(8/3)}$, l'environnement aux premiers et seconds voisins d'un Hcp est symétrique annulant ainsi la somme dipolaire. Il faut tenir compte du fait que c/a n'est pas strictement idéal pour l'étude du Cobalt[75].

La démarche appliquée a été simple. Dans un premier temps, on reproduit les calculs de Bruno. Dans un second temps, il sera question de les étendre avec un c/a quelconque et ensuite d'analyser les résultats pour plusieurs couches de voisins. Le calcul de la magnétostriction est réalisé dans le cas général avec le terme pseudo-dipolaire et le terme pseudo-quadrupolaire. Le détail du calcul étant relativement lourd, il est reporté dans l'annexe E. La suite de la section est consacrée à l'analyse des résultats obtenus. Toutes les valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau (E.1) de l'annexe E. Trois approximations sont discutées :

1. Modèles de paires aux premiers voisins :

Tout comme Bruno, on fait l'hypothèse que le pseudo-quadrupolaire est nul. Étant aux premiers voisins, la fonction pseudo-dipolaire magnétique est donnée par une fonction affine pour restituer le comportement de l'anisotropie autour d'une petite déformation. Soit les deux fonctions :

$$\begin{array}{c} \overline{g_1(r, l, m) = l + mr} \\ \overline{q(r) = 0} \end{array}$$

Avec les seuls paramètres de magnétostriction comme variables d'ajustement, nous avons obtenu :

$$\begin{array}{c} \overline{l = 3.83 \times 10^{-2} \text{ GPa}} \\ \overline{mr_0 = -1.31 \times 10^2 \text{ GPa}} \end{array}$$

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Simulation	Exp 300 K
$l = 3.83 \times 10^{-2}$ GPa	$l = 3.83 \times 10^{-2}$ GPa
$mr_0 = -1.31 \times 10^2$ GPa	$mr_0 = -1.31 \times 10^2$ GPa
$E_v = -1.1 \times 10^5$ J.m ⁻³	$E_v = -5.2 \times 10^5$ J.m ⁻³
$E_s = 1.31$ erg.cm ⁻²	$E_s = 0.1$ erg.cm ⁻²
$\lambda_a = -85 \times 10^{-6}$	$\lambda_a = -50 \times 10^{-6}$
$\lambda_b = 11.33 \times 10^{-6}$	$\lambda_b = -107 \times 10^{-6}$
$\lambda_c = 84 \times 10^{-6}$	$\lambda_c = 126 \times 10^{-6}$
$\lambda_d = -28.84 \times 10^{-6}$	$\lambda_d = -105 \times 10^{-6}$

Le premier constat concerne le pente de la droite puisque contrairement aux travaux de Bruno, la fonction $g_1(r)$ est décroissante (m négatif). Le signe de λ_b est contraire à l'expérience malgré des ordres de grandeur similaires pour les quatre constantes de magnétostriction. Bien que de bons signes, l'énergie volumique est sous-estimée d'un rapport 5 et l'énergie surfacique est sur estimée d'un rapport 5. Ce modèle aux premiers voisins est visiblement peu satisfaisant. Il est intéressant de refaire ce même calcul en y ajoutant l'énergie volumique comme paramètre d'ajustement. On obtient alors :

$$\begin{aligned} l &= 0.29 \text{ GPa} \\ mr &= -0.0906 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Simulation	Exp 300 K
$E_v = -5.1 \times 10^5$ J.m ⁻³	$E_v = -5.2 \times 10^5$ J.m ⁻³
$E_s = 15.86$ erg.cm ⁻²	$E_s = 0.1$ erg.cm ⁻²
$\lambda_a = -336.3 \times 10^{-6}$	$\lambda_a = -50 \times 10^{-6}$
$\lambda_b = -39.9 \times 10^{-6}$	$\lambda_b = -107 \times 10^{-6}$
$\lambda_c = 376.2 \times 10^{-6}$	$\lambda_c = 126 \times 10^{-6}$
$\lambda_d = 64.4 \times 10^{-6}$	$\lambda_d = -105 \times 10^{-6}$

Pour obtenir une énergie volumique en adéquation avec l'expérience, l et m sont suffisamment modifiés pour faire diverger les constantes de magnétostriction (signe et ordre de grandeurs différents pour la plupart). La fonction $g_1(r)$ est toujours décroissante. Le bilan de ce modèle de paires aux premiers voisins est décevant puisqu'il paraît difficile de faire coïncider les 6 variables d'ajustement avec l'expérience.

2. Modèles de paires pseudo-dipolaire pour plusieurs couches de voisins :

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Nous avons tenté de vérifier la conclusion de Bruno sur la prise en compte d'autres voisins. Son argument qui est de dire qu'en cas de rajout de paramètres la convergence est meilleure, est certes réaliste mais la fonction obtenue par l'ajustement doit garder un sens physique. En effet, dans le cas du pseudo-dipolaire, la décroissance à longue portée est établie. Cette dernière est de l'ordre de $1/r^3$ comme le précise le terme dipolaire (voir section 4.2.2). Par conséquent, on se doit d'éliminer les solutions obtenues à l'aide de la méthode des moindres carrés, où $g_1(r)$ ne décroît pas assez vite.

On a 5 variables d'ajustement. Les quatre constantes de magnétostriction sont indépendantes entre elles mais l'énergie d'anisotropie volumique n'est pas indépendante de ces constantes. Par conséquent, une fonction à 5 paramètres ne suffit pas à garantir une convergence optimale. La forme de la fonction $g_1(r)$ est un facteur primordiale. Considérons tout d'abord le cas simple d'un polynôme du 4ème ordre. Soit les deux fonctions :

$$\begin{aligned} g_1(r, l, m, \nu, \delta, \beta) &= l + mr + \nu r^2 + \delta r^3 + \beta r^4 \\ q(r) &= 0 \end{aligned}$$

L'ajustement a été réalisé en prenant en compte 56 voisins soit la 6ème couche ($R_c \approx 5\text{\AA}$). L'information principale de ce calcul est qu'il est impossible d'obtenir les 5 variables d'ajustement correctes avec une telle forme de g_1 . En imposant un poids égal sur les 5 variables d'ajustement, les quatre constantes de magnétostrictions sont bien reproduites mais l'énergie est surestimée d'un facteur 20 et la fonction est croissante à longue portée. N'ayant aucun sens physique, on a décidé d'augmenter le poids sur la variable d'ajustement qui est l'énergie volumique. La fonction $g_1(r)$ obtenue par ce calcul est représentée sur la courbe (4.11) et les grandeurs obtenues sont :

Simulation	Exp 300 K
$E_v = -5.2 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$	$E_v = -5.2 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$
$E_s = 20.3 \text{ erg.cm}^{-2}$	$E_s = 0.1 \text{ erg.cm}^{-2}$
$\lambda_a = -45.9 \times 10^{-6}$	$\lambda_a = -50 \times 10^{-6}$
$\lambda_b = 16.52 \times 10^{-6}$	$\lambda_b = -107 \times 10^{-6}$
$\lambda_c = 133 \times 10^{-6}$	$\lambda_c = 126 \times 10^{-6}$
$\lambda_d = -48.94 \times 10^{-6}$	$\lambda_d = -105 \times 10^{-6}$

Premièrement, l'ordre de grandeur des 5 variables est bon. Néanmoins, le signe de λ_b est contraire. L'énergie surfacique restituée est tout de même sur-estimée. La forme de $g_1(r)$ illustrée à la figure (4.11) semble être la plus intéressante,

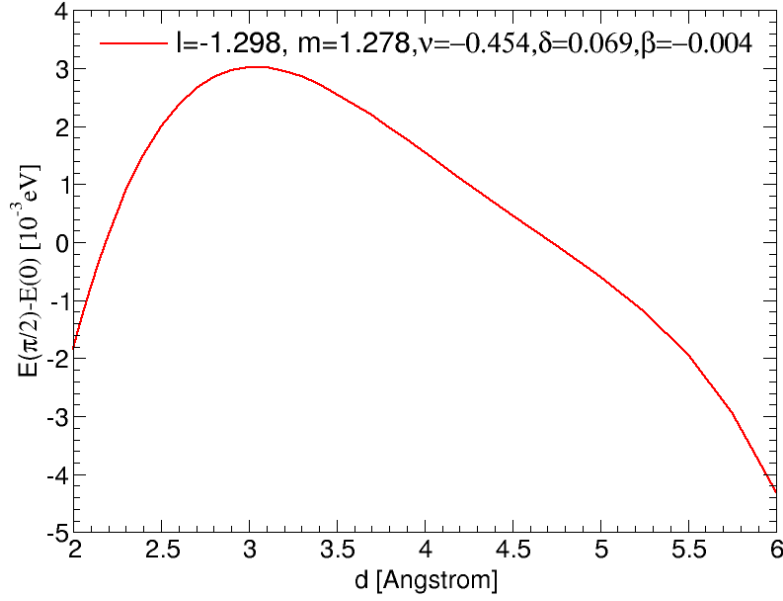


FIGURE 4.11 – La fonction g_1 en fonction de la distance radiale obtenue par le calcul de magnétostriction.

puisque'elle est similaire à la forme de l'anisotropie restituée sur le fil de Co calculée par méthode *ab initio*. De plus, sur la gamme de distances considérées allant de 2.5Å à 5Å, la décroissance de la fonction est tout à fait en accord avec les postulats. Nous avons donc poursuivi cette piste en adoptant la fonction (4.16) pour $g_1(r)$. Avec trois paramètres, cette fonction restitue l'essentiel du comportement de l'anisotropie du fil. Soit :

$$\begin{aligned} g_1(r, \epsilon, \delta, \sigma) &= -4\epsilon \left(-\frac{r^2}{\sigma^2} + \delta \frac{r^4}{\sigma^4} \right) e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} \Theta(R_c - r_{ij}) \\ q(r) &= 0 \end{aligned}$$

Le calcul de magnétostriction à partir de cette fonction n'apporte véritablement rien de plus puisqu'il est impossible d'obtenir les quatre bons signes de magnétostriction. Pour conclure, le modèle de paires pseudo-dipolaire pour plusieurs couches de voisins n'est pas suffisant pour restituer les mesures expérimentales du Cobalt en Hcp. Première hypothèse possible, le modèle de paires n'est pas adapté à la restitution de l'anisotropie du cobalt Hcp. Deuxième hypothèse, le degré d'approximation qui consiste à ne considérer que le pseudo-dipolaire est faible. Nous allons essayer d'étayer cette hypothèse. D'après Néel[3], le terme pseudo-dipolaire est nul pour un système cubique. En effet, pour des raisons de symétrie, lorsqu'on réalise la somme sur tous les voisins, la compensation est telle que la résultante est nulle. Voilà pourquoi Néel développe

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

jusqu'à l'ordre quadrupolaire lorsqu'il s'intéresse aux propriétés anisotropes du Ni-Bcc[3] .

Quand est-il vraiment pour le cobalt ? Dans le cas d'un hexagonal compact ($c/a = \sqrt{8/3}$), les deux premières couches de voisins (voir tableau 4.2) sont dans un environnement entièrement symétrique. Pour ce rapport, les 12 premiers voisins sont distants du paramètre de maille a . Les 6 atomes qui se trouvent dans le plan $z=0$ sont en symétrie de rotation tandis que les 6 autres (3 en $z=c/2$ et 3 en $z=-c/2$) sont symétriques par rapport au plan (110). Voir figure (4.12). Il est d'ailleurs facile de vérifier par le calcul que lorsque $c/a = \sqrt{8/3}$, l'anisotropie pseudo-dipolaire est nulle. Or expérimentalement, le cobalt se trouve être à l'ambiante dans une structure Hcp avec un rapport c/a égal à 1.622 soit très proche de la structure compacte régulière. Avec un écart de seulement 1%, on peut légitimement supposer que le terme pseudo-dipolaire soit minoritaire à très courte portée. Le terme pseudo-quadrupolaire, qui l'emporte devant le terme pseudo-dipolaire, dans les cristaux cubiques tels que le Fe et Ni, n'est sans doute pas négligeable à courte portée dans le Hcp-Co. Il est donc intéressant de voir ce que donne ce même calcul de magnétostriction en rajoutant un terme pseudo-quadrupolaire.

3. Modèles de paires pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire pour plusieurs couches de voisins :

Comme décrit dans l'annexe E, l'ajout d'un terme pseudo-quadrupolaire conduit à l'émergence d'un terme d'énergie magnéto-élastique supplémentaire venant ainsi modifier les constantes de magnétostriction. Nous avons fait l'hypothèse que le terme pseudo-quadrupolaire adopte une forme similaire au terme pseudo-dipolaire. Par conséquent, nous avons considéré :

$$\begin{aligned} g_1(r, \epsilon, \delta, \sigma) &= -4\epsilon \left(-\frac{r^2}{\sigma^2} + \delta \frac{r^4}{\sigma^4} \right) e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} \Theta(R_c - r_{ij}) \\ q(r, h, \beta, \nu) &= -4h \left(-\frac{r^2}{\nu^2} + \beta \frac{r^4}{\nu^4} \right) e^{-\frac{r^2}{\nu^2}} \Theta(R_c - r_{ij}) \end{aligned}$$

L'ajustement de ces fonctions sur les 6 valeurs expérimentales a donné le résultat suivant :

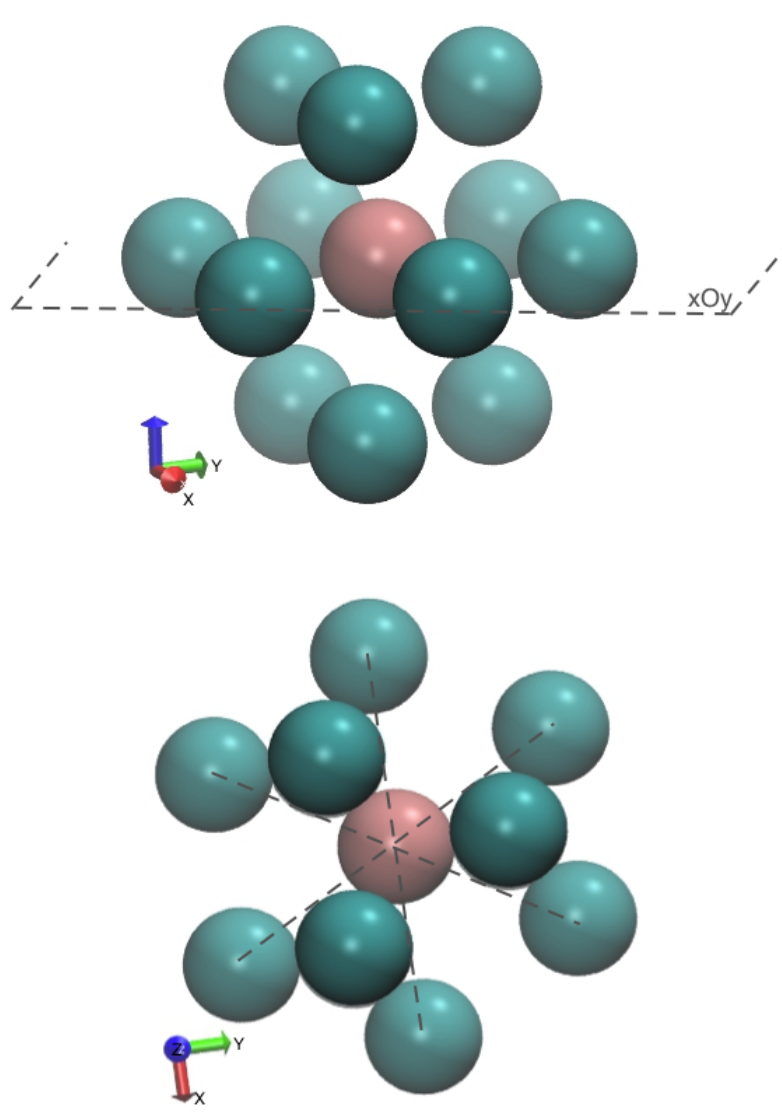


FIGURE 4.12 – Première couche de voisin d'un atome (en rouge) en structure Hcp et situé en (0,0,0). Le rapport c/a est exactement égale à $\sqrt{8/3}$. En haut est présentée la symétrie planaire concernant les atomes situés en $+z/2$ et $-z/2$. La figure du bas montre la symétrie par rotation concernant les atomes du plan (xOy).

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

	Exp	Calcul
E_v	$-5.2 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$	$5.19 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$
E_s	$+0.05 \text{ meV/atome}$	$+0.051 \text{ meV/atome}$
λ_a	-50×10^{-6}	-50.3×10^{-6}
λ_b	-107×10^{-6}	-107.2×10^{-6}
λ_c	126×10^{-6}	125.6×10^{-6}
λ_d	-105×10^{-6}	-105×10^{-6}

Il est facile de voir que le rajout du terme pseudo-quadrupolaire a été déterminant puisque l'ajustement peut être considéré comme parfait. Les signes et les ordres de grandeurs sont cohérent. Le plus intéressant concerne la forme des fonctions pseudo-dipolaire $g_1(r)$ et pseudoquadruplaire $q(r)$ obtenue. En effet, on a postulé qu'elles devaient décroître rapidement. Les 6 paramètres obtenus à partir de l'ajustement sont regroupés dans le tableau (4.6).

ϵ	-0.0048 eV/atome
δ	0.234
σ	1.168 \AA
h	-2.6905 eV/atome
β	0.705
ν	0.652 \AA

TABLE 4.6 – Paramètres des fonctions pseudo-dipolaire $g_1(r, \epsilon, \delta, \sigma)$ et pseudo-quadrupolaire $q(r, h, \beta, \nu)$ trouvés par calcul de magnetostriction

La figure (4.13) nous permet de mieux visualiser le résultat. Il s'agit d'une fonction pseudo-quadrupolaire très fortement décroissante puisque quasi nulle après 4\AA . Aux premiers voisins, il est à noter que l'interaction quadrupolaire l'emporte très largement sur l'interaction pseudo-dipolaire. Ce dernier a une forme plus complexe, puisque la fonction $g_1(r)$ est croissante jusqu'à 2.75\AA et décroissante par la suite. Sa décroissance est moins prononcée mais reste importante de sorte que cette fonction soit également négligeable après 4\AA . Notre postulat physique de départ concernant la décroissance est donc satisfait. Il est important de préciser que ces formes de fonctions sont très peu dépendantes des conditions initiales de l'ajustement ($\epsilon, \delta, \sigma, h, \beta$ et ν). De plus, changer modérément les valeurs obtenues expérimentalement ($E_v, E_s, \lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$ et λ_d) conduit à la même interprétation. L'ajustement peut être considéré comme relativement robuste.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

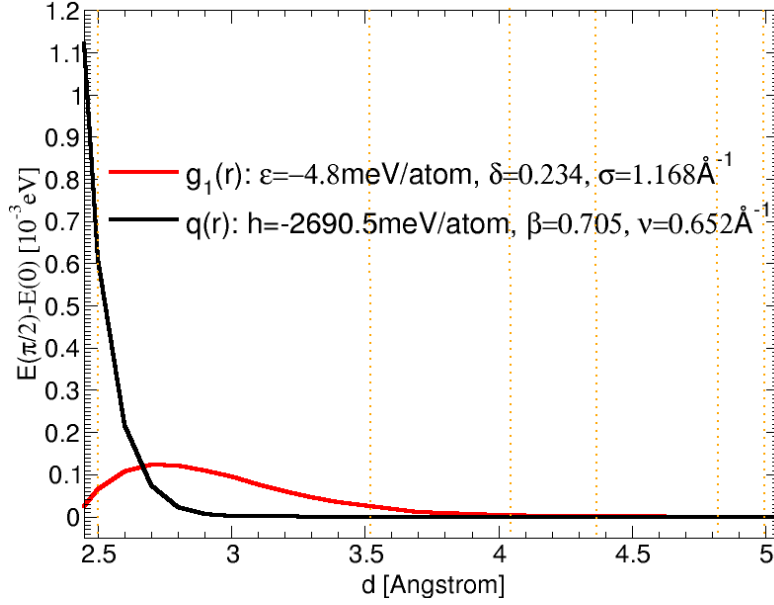


FIGURE 4.13 – Fonction pseudo-dipolaire $g_1(r)$ (en rouge) et pseudo-quadrupolaire $q(r)$ (en noire) obtenues à partir du calcul de magnétostriction. Les lignes pointillées verticales (en orange) représentent les positions successives des 6 premières couches de voisins.

Un point important de ce calcul concerne la transferrabilité des paramètres obtenus, en fonction du nombre de couches de voisins considérés. Bien que pour l'ajustement, 6 couches de voisins ont été utilisées, il est souhaitable d'analyser les prédictions de ce modèle, ainsi paramétré, pour des rayons de coupure plus courts. À l'aide des deux fonctions de la figure (4.13), nous avons procédé au calcul des différentes observables pour chacun des rayons de coupure, correspondant aux différentes couches de voisins. Le résultat est présenté dans le tableau suivant :

Nb voisins	$E_v(erg/cm^3)$	$E_s(meV/at)$	$\lambda_a (\times 10^{-6})$	$\lambda_b (\times 10^{-6})$	$\lambda_c (\times 10^{-6})$	$\lambda_d (\times 10^{-6})$
1	-5.09×10^6	-0.007	-46.4	-111.6	125.8	-95.6
2	-5.06×10^6	+0.041	-48.4	-107.4	123.4	-104.5
3	-5.39×10^6	+0.035	-48.7	-107.7	125.4	-104
4	-5.18×10^6	+0.052	-50.3	-107.2	125.5	-105
5	-5.21×10^6	+0.051	-50.3	-107.2	125.6	-105
6	-5.19×10^6	+0.051	-50.3	-107.2	125.6	-105

Il apparait clairement que c'est l'anisotropie de surface qui nécessite le plus de couches de voisins pour être restituée. Ceci est d'ailleurs logique car à la surface

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

(0001) l'environnement est hautement asymétrique selon 1 axe. Le poids des autres voisins est ainsi plus important car leur anisotropie augmente. La prise en compte des 4 premières couches de voisins est suffisante pour restituer l'essentiel du comportement. Le rapport efficacité/précision semble être le meilleur pour $R_c = 4.1$ Å.

On peut se poser la question de la balance énergétique entre l'anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire. Il est évident que ces résultats montrent une dominance de la partie pseudo-quadrupolaire. Il est donc intéressant de regarder ce terme énergétique seul et de reproduire ce calcul de magnétostriction en posant,

$$\begin{aligned} g_1(r) &= 0 \\ q(r, \epsilon, \delta, \sigma) &= -4\epsilon\left(-\frac{r^2}{\sigma^2} + \delta\frac{r^4}{\sigma^4}\right)e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}}\Theta(R_c - r_{ij}) \end{aligned}$$

Les résultats obtenus sont :

Nb voisins	$E_v(erg/cm^3)$	$E_s(meV/at)$	$\lambda_a (\times 10^{-6})$	$\lambda_b (\times 10^{-6})$	$\lambda_c (\times 10^{-6})$	$\lambda_d (\times 10^{-6})$
6	-5.66×10^6	-0.014	-92.3	-58.4	129.8	-81.5

Par conséquent, mis à part l'anisotropie de surface, les 5 autres grandeurs ont le bon signe et le bon ordre de grandeur. Ceci est bien la preuve que l'anisotropie de volume est principalement d'origine quadrupolaire comme dans le cas des matériaux cubiques. Le fait que les quatre constantes de magnétostriction soient proches des valeurs expérimentales renforce cette hypothèse. Il s'agit bien de la dérivée de $q(r)$ qui pilote majoritairement la magnétostriction du cobalt.

Il est intéressant de profiter de la connaissance expérimentale des constantes de magnétostriction en fonction de la température pour analyser la transferrabilité des résultats. Pour cela, le rapport c/a et le paramètre de maille ont été mesurés expérimentalement en fonction de la température[75]. Il est donc possible de calculer les constantes de magnétostrictions avec ces valeurs de paramètres de maille et ces rapport c/a . Pour cela, les deux fonctions $g_1(r)$ et $q(r)$ ont été paramétrées à l'aide du tableau (4.6) et on a :

T (K)	$\lambda_a (\times 10^{-6})$		$\lambda_b (\times 10^{-6})$		$\lambda_c (\times 10^{-6})$		$\lambda_d (\times 10^{-6})$	
	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp
700	-37.5	-16.5	-98.59	-70.5	101.5	105	-83	-52
500	-44.3	-32.5	-104	-88.5	114	120	-93.8	-82
300	-50.3	-50	-107.2	-109	125.6	126	-105	-105
100	-55.3	-66	-110	-123	135.1	126	-114	-128

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Bien que l'accord ne soit que partiel, les grandes tendances sont reproduites. Les constantes de magnétostriction diminuent avec la température. Le fait que cette diminution ne soit pas assez prononcée peut venir des constantes élastiques. En effet, à notre connaissance, aucune mesure ne semble disponible pour des températures autres que 300 K. Par conséquent, ces dernières ont été considérées constantes. De même, pour des températures supérieures à 300K, les valeurs de c/a et de a sont issues de modèles ajustés sur les valeurs obtenues pour des températures inférieures[75].

Pour tous les calculs précédents, l'énergie d'anisotropie a été définie comme $E(\pi/2) - E(0)$ puisqu'il s'agit de la différence entre l'état de facile aimantation et difficile aimantation. Cependant, cette anisotropie est assujettie à suivre une évolution très particulière en fonction de l'angle que fait l'aimantation avec l'axe facile θ . Nous avons fait des calculs statiques d'énergie magnétique à partir d'une DSA pour différents angles d'aimantation. Les résultats ont été reportés sur la figure (4.14) et comparés avec les valeurs expérimentales obtenues à l'aide des valeurs des trois constantes d'anisotropie à 300K données dans la référence[75]. Le modèle est en accord avec l'expérience pour une aimantation qui est dirigée soit autour de l'axe facile soit autour de l'axe difficile. Ceci est tout à fait normal car ce dernier a été paramétré sur cette différence d'énergie $E(\pi/2) - E(0)$. Néanmoins, la discordance entre le modèle et l'expérience est frappante pour des aimantations hors plan. Il est évident que le terme $\cos^4(\theta)$ du modèle pseudo-quadrupolaire l'emporte dans notre modèle. La constante pseudo-quadrupolaire est donc trop importante et inhibe le comportement en $\sin^2(\theta)$ provenant du dipolaire que l'on retrouve expérimentalement dans le Hcp-Co. Nous avons tenté de rajouter les valeurs d'anisotropie à $\theta = \pi/3$ et $\theta = 2\pi/3$ dans l'ajustement décrit ci-dessus mais le résultat n'a pas été favorable. En effet, l'anisotropie et les constantes de magnétostriction n'étant pas indépendantes, il a été impossible de les faire converger simultanément vers les valeurs expérimentales. Satisfaire un comportement en \sin^2 revient à ne pas reproduire les constantes de magnétostriction. Il paraît donc difficile de restituer l'entière complexité du comportement de l'anisotropie et de la magnétostriction du Hcp-Co par un modèle de paires étendu.

En conclusion, ce calcul de magnétostriction a permis d'aller au-delà de tous les modèles présentés. Il est important de préciser qu'il ne s'agit que d'un modèle effectif ajusté sur des valeurs expérimentales. Cependant, nous avons montré la validité d'un modèle de paires pour restituer l'anisotropie volumique et surfacique d'un

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

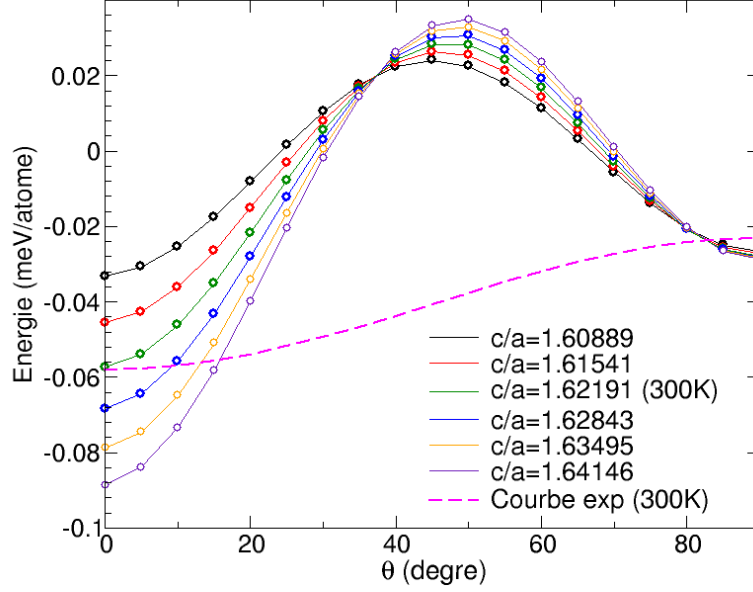


FIGURE 4.14 – Anisotropie en fonction de θ désignant l'angle entre l'aimantation est l'axe facile (c) du Hcp-Co. Les simulations ont été faites pour plusieurs valeurs de c/a censées mimées les déformations en température. La courbe pointillée magenta désigne la courbe expérimentale obtenue à partir des constantes d'anisotropie à 300K données dans la référence[75].

Cobalt Hcp à 300K. Pour cela, l'introduction du terme pseudo-quadrupolaire a été déterminante. En effet bien que d'ordre supérieur par rapport au pseudo-dipolaire, ce terme énergétique se révèle être majoritaire certainement en raison du caractère symétrique du cobalt Hcp. En effet, avec un rapport $c/a = 1.622$ à 300K, l'environnement relativement symétrique des premières couches de voisins est responsable du faible impact du pseudo-dipolaire. Toutefois, nous avons montré que ce dernier terme n'était pas négligeable notamment pour l'énergie surfacique où l'environnement est hautement asymétrique. Tout comme le Fe et le Ni, la prise en compte du terme d'origine pseudo-quadrupolaire dans le calcul de l'anisotropie volumique du cobalt serait donc primordiale pour restituer les constantes de magnétostriction. Néanmoins, l'ajustement qui a été fait nous a conduit à l'obtention d'un terme pseudo-quadrupolaire trop fort pour restituer le comportement de l'anisotropie en fonction de l'angle que fait l'aimantation avec l'axe c du Hcp-Co. Pour notre modèle, nous avons fait le choix de privilégier la restitution des constantes de magnétostriction qui nous semble être une garantie supplémentaire de sa validité dans le régime des petites déformations. En effet, étant la signature du couplage entre le réseau et les spins, ces constantes de magnétostriction sont très importantes pour le couplage

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

d'une dynamique de spin à une dynamique moléculaire.

BILAN

- L'**échange magnétique** est la plus importante des interactions magnétiques et est à l'origine de l'alignement des spins du système. Un modèle d'Heisenberg étendu prenant en considération une dépendance de la distance entre les atomes a été ajusté sur des calculs *ab initio*. Associée à une dynamique magnétique de Langevin, ce modèle a permis de restituer la courbe d'aimantation en température du Hcp-Co.
- L'**interaction spin-orbite** couple les spins du système au réseau et donne lieu à l'anisotropie magnétocristalline. Un modèle de paires de l'anisotropie a été obtenu et a montré l'importance de l'interaction pseudo-quadrupolaire pour la restitution des constantes de magnétostriction du Hcp-Co. Néanmoins, cette étude a permis de souligner les limites du modèle de paires de l'anisotropie en raison de la difficulté à restituer à la fois les 4 constantes de magnétostriction et le comportement en $\sin^2(\theta)$ de l'anisotropie.
- L'**interaction de Dzyaloshinski-Moriya** est considérée négligeable en raison de la haute symétrie des systèmes étudiés.
- L'**interaction dipolaire** magnétique en champ lointain ou **démagnétisante** est négligée puisque les tailles de simulations sont nano-métriques. Nous avons cependant montré l'efficacité d'un algorithme à pas multiples pour la prise en compte éventuelle de ce terme. Pour les systèmes périodiques, une somme d'Ewald pourrait être implémentée pour calculer ce terme dipolaire.
- L'**interaction de Zeeman** représente l'énergie d'un corps magnétique soumis à un champ magnétique externe.

4.2. LE MODÈLE ÉTENDU D'HEISENBERG

Chapitre 5

La Dynamique Moléculaire Magnétique (DMM).

« Essentially, all models are wrong, but some are useful. »

George Box

Aujourd'hui, les expériences numériques sont des outils indispensables à la prédiction et la compréhension théorique de diverses propriétés des matériaux magnétiques. La dynamique moléculaire produit les trajectoires de tous les atomes d'un système en fonction du temps. La dynamique de spin atomique fournit la trajectoire temporelle des vecteurs aimantation de chaque atome. Dans de nombreux matériaux, l'aimantation est reliée aux coordonnées des atomes via la magnétostriction. Par conséquent, étant donné leur temps caractéristiques similaires, de l'ordre de la femtoseconde[182, 72], le couplage de la dynamique de réseau et la dynamique de spin s'impose comme une évidence. L'objectif de ce chapitre est de décrire la mise au point d'un code de calcul de DMM et de montrer son utilité. Après quelques bref rappels de dynamique moléculaire, on s'intéresse au jeu d'équations du mouvement qu'il faut résoudre. Nous analysons ensuite l'énergétique du système avec sa partie mécanique et sa partie magnétique pour enfin s'attarder sur l'algorithme potentiellement le plus efficace pour intégrer au cours du temps les équations du mouvement. La mise en œuvre numérique est par la suite décrite. La température est introduite à partir d'une approche stochastique, afin de l'étendre à un système canonique. La pression est contrôlée à partir d'un thermostat de Berendsen. Ce chapitre se termine par une analyse quantitative de l'impact de la magnétoélasticité sur certaines propriétés mécaniques et magnétiques du cobalt en température.

5.1 Rappel sur la dynamique moléculaire

« Selon les statistiques, il y a une personne sur cinq qui est déséquilibrée. S'il y a 4 personnes autour de vous et qu'elles vous semblent normales, c'est pas bon. »

Jean Claude Van Damme

Le principe de la dynamique moléculaire consiste à générer les trajectoires d'un ensemble fini de particules en intégrant de façon numérique les équations classiques du mouvement. Elle repose sur l'utilisation des relations fondamentales de la dynamique. Il est encore une fois légitime de se poser la question de la validité de cette approche classique. En effet, on sait depuis plus d'un siècle que seule la mécanique quantique représente correctement les systèmes moléculaires. En réalité, l'approche classique qui est a priori discutable se trouve justifiée par le fait que dans la majorité des cas, la longueur d'onde de de Broglie[88] est nettement inférieure à la distance interatomique. Cette longueur d'onde thermique est définie par :

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{mk_B T}} \quad (5.1)$$

où m est la masse atomique de l'élément, T la température, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. Dans le cas du cobalt, cette distance est estimée à 0.328Å à 300K . Cette longueur d'onde thermique étant 10 fois inférieure à la distance inter-atomique aux premiers voisins (d'environ 2.50Å), l'approche classique est parfaitement valide. Cette formule de longueur d'onde de de Broglie explique pourquoi la dynamique moléculaire est d'autant plus précise que la température est importante. Plus la température augmente, plus cette longueur d'onde est petite et plus l'approche classique est justifiée. A température basse, l'approximation classique n'est plus valide puisque λ devient proche de la distance inter-atomique.

En dynamique moléculaire classique les trajectoires des différents atomes sont générées par intégration des équations de Newton du mouvement, qui pour chaque atome i , s'écrivent :

$$\left\{ m_i \frac{d^2 \vec{q}_i(t)}{dt^2} = \vec{f}_i(t) = \dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial V(\vec{q}^N)}{\partial \vec{q}_i(t)} \right. \quad (5.2)$$

où q et p désigne respectivement la position et l'impulsion. $\vec{f}_i(t)$ est définie comme la somme des forces qui agissent sur l'atome i et $V(\vec{q}^N)$ est la fonction d'énergie

5.2. DMM : COUPLAGE ENTRE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE ET DYNAMIQUE DE SPIN.

potentielle du système à N particules. Cette fonction est la clef des calculs de dynamique moléculaire puisque son rôle est de reproduire les interactions interatomique du système aussi fidèlement que possible. Elle caractérise donc un problème à N corps qui est dépendant des éléments chimiques étudiés, de la structure cristallographique,... L'équation (5.2) est intégrée numériquement avec un pas de temps infinitésimal δt d'environ 1 à 2 fs. Les trajectoires ainsi déterminées sont utilisées pour évaluer les propriétés statiques et dynamiques par des moyennes temporelles. Ces dernières coïncident alors avec les moyennes statistiques lorsque le système est ergodique de façon à avoir :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\mathcal{A}}_t = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (5.3)$$

où \mathcal{A} désigne une observable quelconque dépendante du temps, $\bar{\mathcal{A}}_t$ sa moyenne et $\langle \mathcal{A} \rangle$ sa moyenne d'ensemble statistique[183]. Ce postulat d'ergodicité est dans la pratique vérifié. La trajectoire engendrée par une telle approche n'est pas exacte des lors que les équations du mouvement sont intégrées numériquement avec un pas de temps fini. En revanche, si l'erreur propagée par l'algorithme est suffisamment faible, le comportement statistique de la trajectoire permet de garantir la reproduction des propriétés dynamiques et thermodynamiques du système. Il est cependant nécessaire d'utiliser des algorithmes symplectiques¹.

5.2 DMM : Couplage entre dynamique moléculaire et dynamique de spin.

« Les machines un jour pourront résoudre tous les problèmes, mais jamais aucune d'entre elles ne pourra en poser un ! »

Albert Einstein

La plupart des matériaux sont dans un état fondamental non-magnétique, c'est à dire que le nombre de spin up est égal au nombre de spin down. L'approche classique de la dynamique moléculaire a été abondamment utilisée pour l'étude des diagrammes de phases où encore des phénomènes critiques de ces matériaux où le spin de l'électron peut être logiquement négligé. Cependant, ce n'est pas le cas de tous

1. Ce dit d'un intégrateur préservant la structure géométrique des équations du mouvement et qui conserve la métrique invariante de l'espace des phases

5.2. DMM : COUPLAGE ENTRE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE ET DYNAMIQUE DE SPIN.

les matériaux puisque certains adoptent un état fondamental magnétique spontané. Dans ce cas, le magnétisme provient des effets collectifs du spin des électrons. Un véritable modèle microscopique d'un matériaux ferromagnétique de couche 3d comme le cobalt, doit non seulement traiter les interactions mécaniques entre les atomes, comme usuellement fait en dynamique moléculaire mais également les interactions d'ordre électroniques, c'est à dire entre les spins.

Les physiciens se sont très vite attachés à tenter de décrire les propriétés des matériaux magnétiques par dynamique moléculaire. Pour cela, ils ont mis au point des potentiels inter-atomiques sophistiqués allant plus loin que le simple potentiel de paire insuffisant par exemple pour restituer leur constantes élastiques. Généralement, les métaux de transition sont relativement bien décrits par les potentiels EAM² dans lesquels est ajouté un terme de liaison, fonction de la densité électronique. Ce potentiel est décrit plus précisément dans la section (5.3.1). Son principal défaut réside dans le fait que la contribution magnétique est inséparable de la contribution mécanique[11, 184]. D'autres potentiels comme ceux de Dudarev *et al*[185, 68, 63] où encore d'Ackland[67] incorporent le magnétisme au travers d'un potentiel interatomique à N corps, où la fonctionnelle de la densité est augmentée d'un terme effectif de la densité locale électronique. Ces simulations montrent le rôle majeur joué par l'environnement local sur la valeur des moments magnétiques du composé. Bien que l'amplitude des moments magnétiques soit connue, leur direction n'est pas accessible par une telle approche. Il faut ajouter que ce type de simulations se limite à des températures nulles puisque les magnons ne sont pas décrits. La transition ferro/paramagnétique est donc tout simplement impossible à modéliser. A notre connaissance, la seule approche capable de tenir compte de manière unifiée des phonons, des magnons et surtout de leur interaction mutuelle est la dynamique moléculaire magnétique. Cette approche a été initiée du point de vue théorique par Omelyan *et al* [182] en 2000 puis repris plus tard par Ma *et al*[72] pour être appliquée à la modélisation des aciers. Cette méthode est très peu répandue comme en témoigne l'absence de code libre accès la mettant en œuvre. Le but de cette thèse est donc de développer une reformulation de la dynamique moléculaire avec une prise en compte explicite du magnétisme. Le spin devient ainsi une nouvelle variable dynamique qui vient s'ajouter à la position et l'impulsion. Ces trois degrés de libertés sont ainsi traités simultanément. L'étude du couplage entre le réseau mécanique et les spins est l'objectif premier de cette thèse avec l'extension à un modèle anisotrope

2. Embedded Atom Method

de la dynamique de l'aimantation.

5.3 Hamiltonien

L'objectif est de suivre au cours du temps l'évolution d'une collection de N atomes en interactions. On attribue à chacun d'eux une position (\vec{r}) et une impulsion (\vec{p}). Chaque atome possède une masse (m) et désormais un spin (\vec{s}) en vertu de la figure (2.1). La dynamique moléculaire consiste à suivre l'évolution temporelle de la position et de l'impulsion. La dynamique moléculaire magnétique consiste à suivre, en plus, le spin de chaque atome. On postule que l'Hamiltonien général d'un tel système peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N V(\vec{r}_{ij}, \vec{s}_i, \vec{s}_j) \quad (5.4)$$

où $V(\vec{r}_{ij}, \vec{s}_i, \vec{s}_j)$ désigne un terme d'énergie potentielle dépendant de la position des atomes et des vecteurs spins. Il est ainsi séparable en une somme de termes énergétiques mécaniques tenant compte des interactions intra et inter-atomique et une autre somme de termes énergétiques magnétiques capables de rendre compte du magnétisme du matériau. Ainsi, on suppose que $V(\vec{r}_{ij}, \vec{s}_i, \vec{s}_j) = V^m(\vec{r}_{ij}) + V^s(\vec{r}_{ij}, \vec{s}_i, \vec{s}_j)$. La voie suivie par Ma *et al* [72] est l'utilisation d'un potentiel inter-atomique à N corps EAM modélisant les modifications introduites par la référence [185] d'un réseau cristallin à spins colinéaires à 0K et d'un terme d'échange magnétique venant traiter la non-colinéarité des spins en température. Ce n'est pas l'approche qui a été suivie. En effet, pour des raisons pratiques, nous avons utilisés un potentiel inter-atomique de type EAM dédié au cobalt et aux alliages Co/Pt, Co/Zr et Co/Nb. Nous avons souhaité mettre l'accent sur la paramétrisation du potentiel magnétique pour l'étendre à un modèle anisotrope magnétique.

5.3.1 Le potentiel inter-atomique mécanique

Les simulations des propriétés des solides à l'échelle atomique utilisant des potentiels inter-atomique sont aujourd'hui communément utilisées. La construction d'un potentiel à N corps réaliste est un préliminaire à chaque étude.

Choix du potentiel

Lorsque l'on veut modéliser des métaux, ce potentiel est établi à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il conduit aux méthodes EAM(Embedded-Atom Method)[61] ou en utilisant les approximations des liaisons fortes en second moment, au modèle de Finnis-Sinclair (FS)[11]. Les deux modèles sont très similaires à tel point qu'ils sont souvent confondus. Quelques distinctions peuvent tout de même être faites pour leur utilisation sur des alliages[186]. La plupart d'entre eux utilisent l'approximation sans spin de la densité électronique. De tels modèles négligent l'ordre magnétique sur les propriétés énergétiques et leurs variations[186, 184, 187].

Dans la méthode de FS, l'énergie totale interne E d'un système de N atomes et de densité électronique $\rho(\vec{r}_{ij})$ est donnée par la somme d'un terme de répulsion(E^r) et un terme d'attraction (E^a). On a donc :

$$E^m = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N V(r_{ij})}_{E^r} - \underbrace{\sum_{i=1}^N F(\rho(r_i))}_{E^a} \quad (5.5)$$

avec $\rho(r_i) = \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij})$ où $f(r_{ij})$ est la fonction de densité électronique d'un atome i dûe aux atomes j . Cette grandeur ne dépend que de la distance qui sépare ces atomes($r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$). $F(\rho(r_{ij}))$ est l'énergie de l'atome i plongé dans la densité électronique $\rho(r_i)$ d'où le nom de " Embedded atom method" ou méthode de l'atome plongé. $V(r_{ij})$ est le potentiel à deux corps entre l'atome i et l'atome j . Dans le cas des alliages, la fonction de plongement F est à spécifier pour chaque type d'élément et le potentiel à deux corps pour chaque combinaison d'éléments atomiques. Dans le cas de métaux non comprimés, Gupta[188] et Tomànek *et al*[189] ont montré que la densité électronique pouvait être représentée par une fonction exponentiellement décroissante de la distance pour mieux prendre en compte les relaxations thermiques près des impuretés et des surfaces. Dans cette approximation, le terme d'attraction vaut :

$$E^a = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{f_e e^{-\chi(r_{ij}/r_e-1)}} \quad (5.6)$$

avec f_e un facteur d'ajustement déterminé par l'énergie de cohésion et le volume atomique, r_e est la distance aux premiers voisins et χ est un paramètre ajustable. Jacobsen *et al*[189] ont montré qu'en choisissant une forme exponentielle dans la fonction densité, le potentiel à deux corps $V(r_{ij})$ doit être également une fonction

5.3. HAMILTONIEN

exponentielle de la distance. Pour le cobalt Hcp-Fcc, nous avons fait le choix du potentiel suivant :

$$V(q_{ij}) = \begin{cases} Ae^{-r_{ij}/r_0} & 0 \leq r_{ij} \leq r_1, \\ \sum_{l=0}^5 a_l r_{ij}^l & r_1 \leq r_{ij} \leq r_m, \\ 0 & r_m \leq r \end{cases} \quad (5.7)$$

où l'interaction tend continument vers zéro à l'aide d'une fonction de lissage entre r_1 et r_m . De cette manière, la fonction radiale du potentiel ainsi que sa première et seconde dérivées sont continues en tous points évitant donc les problèmes de sauts dans l'énergie, les forces et la matrice dynamique lorsque les atomes se déplacent. Une fois A , r_0 , r_1 et r_m fixés, les 6 coefficients a_l sont déterminés en résolvant un simple système linéaire. Cette procédure est similaire au lissage du potentiel magnétique énoncé dans l'appendice D.

Deux potentiels différents ont été utilisés dans cette thèse. Le premier, ajusté sur des valeurs expérimentales et sur des valeurs *ab initio* est destiné au Co et à des alliages Co-Nb et Co-Zr. Les valeurs des paramètres f_e, χ, r_e, r_1, r_m et a_i sont données dans la référence [190]. Le deuxième potentiel qui a été utilisé pour les alliages Co-Pt, est décrit dans la référence [191].

Validité du potentiel : Constantes mécaniques

Lorsqu'on exerce une contrainte sur un cristal, celui-ci se déforme modifiant ainsi les paramètres de maille et la position des atomes internes à la maille qui le caractérisent. Proche de l'équilibre, la relation de Hooke stipule que le développement quadratique de l'énergie conduit à une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. La déformation est notée ϵ . Ainsi, soit $X_1 = x_1 + u_1$, $X_2 = x_2 + u_2$ et $X_3 = x_3 + u_3$ les trois coordonnées après la déformation, on définit le tenseur des déformations comme :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.8)$$

Ce tenseur est supposé homogène et symétrique, c'est à dire que $u_i = \epsilon_{ij}x_j$. Les constantes élastiques sont issues du développement quadratique de l'énergie par rapport aux déformations :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (5.9)$$

5.3. HAMILTONIEN

où

$$\begin{cases} C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_{\epsilon=0} \\ C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0} \end{cases}$$

En se plaçant près de l'équilibre donc d'un minimum d'énergie, on a $C_{ij} = 0$. Le tenseur C_{ijkl} désigne le tenseur des constantes élastiques et donne la relation linéaire entre la déformation et la contrainte comme le stipule la loi de Hooke. Le tenseur de contraintes étant défini comme la dérivée de l'énergie (voir formule 5.9) par rapport au tenseur de déformations, s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (5.10)$$

Le tenseur de contraintes σ et le tenseur de déformations ϵ sont des matrices symétriques dont la représentation peut être réduite à 6 composantes indépendantes dans le cas d'un cristal primitif. En notation de Voigt, la première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ϵ . Ainsi $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$, $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. Pour les cristaux de symétrie hexagonale, l'écriture du tenseur de contrainte se simplifie par symétrie :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

avec

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

Dans le cas du cobalt hexagonal, le nombre de constantes élastiques indépendantes se porte à 5. Pour calculer toutes ces constantes élastiques, plusieurs déformations doivent être appliquées afin d'en étudier les différentes réponses (contraintes et énergies). En pratique, on applique des petites déformations de la maille suivant différentes directions et on cherche à ajuster le tenseur de contrainte ou l'énergie en fonction de ces déformations. Prenons par exemple, un petit allongement δ suivant

5.3. HAMILTONIEN

Constantes élastiques	Calculs(GPa)	Expérimentales (GPa)
C_{11}	341	319
C_{12}	133	166
C_{13}	111	102
C_{33}	374	373
C_{44}	90	82

TABLE 5.1 – Les constantes élastiques expérimentales sont issues de Simmons *et al* [192]. Les calculs ont été fait à partir de LAMMPS sur un système mécanique pur sans contribution magnétique.

l'axe z :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \sigma = \begin{pmatrix} C_{13}\delta \\ C_{13}\delta \\ C_{33}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

Une telle déformation conduira à l'obtention des deux constantes élastiques C_{13} et C_{33} . D'autres déformations sont nécessaires pour les trois autres constantes. Dans le cas du potentiel utilisé pour le Hcp-Co, les 5 constantes élastiques sont reportées dans le tableau (5.1). L'écart entre les valeurs issues du potentiel EAM et celles expérimentales est faible. Toutes les caractéristiques de ce potentiel sont présentées dans la référence[190].

5.3.2 Les termes d'énergie magnétique

Le potentiel inter-atomique mécanique ne décrit pas les interactions entre les spins puisque V est indépendant des $\{\vec{s}_i\}$. Ainsi, dans une dynamique moléculaire magnétique on vient rajouter des termes énergétiques dont le rôle est de traiter la partie à spins non-colinéaires. La section 4 a été entièrement dédiée à la description de ce potentiel magnétique. Nous avons fait le choix d'écarter l'anisotropie uniaxe, le DM et le dipolaire magnétique. Le potentiel magnétique est donc constitué d'un terme d'échange capable de rendre compte de la température de Curie et de deux termes d'anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire censés restituer l'ani-

5.3. HAMILTONIEN

sotropie et la magnétostriction du Hcp-Co. L'énergie magnétique s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 E^s = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N J(r_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{s}_i) + g_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) + \\
 & q_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_j \cdot \vec{s}_i \right) + \\
 & q_2(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 \right)
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

avec $J(r_{ij})$ est l'intégrale d'échange, $g_1(r_{ij})$ la fonction pseudo-dipolaire et $q_1(r_{ij})$ et $q_2(r_{ij})$ les fonctions pseudo-quadrupolaire. \hat{r}_{ij} correspond au vecteur normalisé $\frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}$. Le couplage avec la dynamique de réseau est assuré par la dépendance radiale de ces 4 fonctions mais également par la dépendance angulaire des termes multipolaires. Le degré de couplage est donc supérieur au modèle de Ma *et al* [72] qui, en ne considérant que l'interaction d'échange, se prive de toutes les dépendances angulaires. Bien que cela ne change pas la température de Curie, son modèle a de nombreuses limites. Premièrement, il est isotope et par conséquent ne permet pas de restituer les différentes constantes d'anisotropie magnétique du système. Il n'est donc pas envisageable de pouvoir observer des transitions de retournement de spins (TRS [193]) comme observée dans le cobalt. De plus, il est incapable de restituer la magnétostriction mesurée expérimentalement. Bien que l'on puisse considérer qu'il existe une magnétostriction due à la présence du $J(r_{ij})$, celle-ci n'est que partielle et surtout difficile à mesurer. En effet, les mesures expérimentales de constantes de magnétostriction sont faites à partir d'une différence entre deux états d'aimantation saturée qui sont énergétiquement équivalentes dans le cas du modèle isotrope.

Du fait que les constantes de magnétostriction sont des dérivées de l'énergie totale, elles sont aux modèles de dynamique moléculaire magnétique ce que sont les constantes élastiques à un potentiel inter-atomique, c'est à dire la clé de la paramétrisation. Comment s'assurer de la qualité du couplage si ce n'est par l'intermédiaire de la magnétostriction, qui traduit la réponse mécanique du matériau à une excitation magnétique, où inversement la modification de l'état magnétique du système due à une contrainte mécanique. L'obtention de la valeur de la température de Curie est certes importante mais n'est pas la grandeur la plus dépendante du réseau atomique. Une augmentation de la chaleur donc du paramètre de maille moyen conduira à une constante d'échange effective plus petite. Étant donnée la faible elongation des matériaux en températures (estimée inférieure à 2 pour-cents dans le Fe,Co,Ni), on

5.4. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE DMM.

peut légitimement supposer que la variation de la constante d'échange effective sera mineure (voir figure (4.3)). Cependant, on constate que l'anisotropie des matériaux 3d et tout particulièrement du Co varie fortement en température [75]. Elle est d'ailleurs à l'origine de la transition de retournement de spin qui se produit vers 500K dans le cobalt [193]. L'axe facile d'aimantation devient difficile et inversement. Un modèle complet de DMM est donc un modèle qui reproduit la température de curie, les constantes de magnétostriction, l'anisotropie (énergie angulaire) et son comportement en température. La section (4) a permis de souligner la difficulté de l'écriture d'un potentiel magnétique satisfaisant ces 4 conditions.

Pour conclure, l'Hamiltonien d'une DMM peut s'écrire sous la forme d'un terme d'énergie cinétique, d'un terme d'énergie potentielle mécanique et d'un autre terme d'énergie potentielle magnétique. Ainsi on a :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= E^c + E^m + E^s \\
&= \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N V(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N F(\rho(r_i)) - \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N J(r_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{s}_i) + \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N g_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) + \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N q_1(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) + \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,(i \neq j)}^N q_2(r_{ij}) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 \right) \tag{5.14}
\end{aligned}$$

Après avoir établi l'énergie du système, il est naturel de s'intéresser à l'écriture des équations du mouvement qui vont conduire à la dynamique du système.

5.4 Les équations du mouvement d'une DMM.

« La politique c'est éphémère mais une équation est éternelle. »

Albert Einstein

En mécanique classique, il est commun de dériver les équations du mouvement à l'aide du crochet de Poisson[194]. En dynamique moléculaire, ce crochet est com-

5.4. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE DMM.

munément écrit comme :

$$\{f, g\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{q}_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{q}_i} \right) \quad (5.15)$$

où $f(t, \vec{r}_i, \vec{p}_i)$ et $g(t, \vec{r}_i, \vec{p}_i)$ sont deux fonctions de la position et de l'impulsion. Les spins ne sont bien évidemment pas traités avec cette formulation. Il existe cependant une généralisation du crochet de Poisson les incluant[195]. Soit deux fonctions $f(t, \vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{s}_i)$ et $g(t, \vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{s}_i)$, ce crochet de poisson s'écrit :

$$\{f, g\} = \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial f}{\partial \vec{s}_i} \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\vec{s}_i \times \frac{\partial g}{\partial \vec{s}_i} \right) \right] \quad (5.16)$$

Chacune des équations du mouvement peut être obtenue en appliquant la relation :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, \mathcal{H}\} \quad (5.17)$$

1. Équation d'avancée de la position :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \{\vec{r}_i, H\} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (5.18)$$

2. Équation d'avancée de l'impulsion où la partie pseudo-quadrupolaire a été volontairement omise pour simplifier l'écriture (Voir (5.21) pour son expression) :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \{\vec{p}_i, H\} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = \sum_{j=1, i \neq j}^N \left[\left[-\frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} + \left(\frac{dJ_{ij}}{dr_{ij}} - \frac{1}{3} \frac{dK_{ij}}{dr_{ij}} \right) \right. \right. \\ \left. \left(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) + \left(\frac{dK_{ij}}{dr_{ij}} - \frac{2K_{ij}}{r_{ij}} \right) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \right] \hat{r}_{ij} \\ \left. + \frac{K_{ij}}{r_{ji}} ((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \vec{s}_i + (\hat{r}_{ji} \cdot \vec{s}_i) \vec{s}_j) \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

3. Équation d'avancée sur le spin :

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \{\vec{s}_i, H\} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial \vec{s}_i} \times \vec{s}_i = \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i \text{ avec } \vec{\omega}_i = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial \vec{s}_i} \quad (5.20)$$

Une DMM est donc régie par un système de 9N équations couplées non-linéairement. La seconde équation du mouvement sur l'impulsion est relativement riche. En effet, \vec{p}_i représente directement les forces du système. On voit clairement apparaître des

5.4. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE DMM.

forces d'origine magnétiques dues à la dépendance radiale des fonctions d'échange et d'anisotropie ainsi que les termes directionnels de l'énergie d'anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire. Les forces d'origine pseudo-quadrupolaire venant s'ajouter à l'équation (5.19) s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{4dip} = & \sum_{j=1, i \neq j}^N \frac{dq_1(r_{ij})}{dr_{ij}} \left[\left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 - \frac{1}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \right] \vec{r}_{ij} + \\
 & \frac{dq_2(r_{ij})}{dr_{ij}} \left[(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 \right] \vec{r}_{ij} + \\
 & q_1(r_{ij}) \left[\frac{2}{r_{ij}} \vec{s}_i (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 + \frac{2}{r_{ij}} \vec{s}_j (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 - \frac{2}{3r_{ij}} \vec{s}_i (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) - \right. \\
 & \left. \frac{2}{3r_{ij}} \vec{s}_j (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \right] - q_1(r_{ij}) \left[\frac{4}{r_{ij}} (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 + \frac{2}{3r_{ij}} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)^2 (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) \right. \\
 & \left. + \frac{2}{3r_{ij}} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)^2 (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \right] \vec{r}_{ij} + q_2(r_{ij}) \left[\frac{\vec{s}_j}{r_{ij}} (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + \frac{\vec{s}_i}{r_{ij}} (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 + \right. \\
 & \left. + \frac{3}{r_{ij}} \vec{s}_i (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^2 + \frac{3}{r_{ij}} \vec{s}_j (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^2 \right] - q_2(r_{ij}) \left[\frac{4}{r_{ij}} \left((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)^3 + \right. \right. \\
 & \left. \left. (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)^3 \right) \right] \vec{r}_{ij} \tag{5.21}
 \end{aligned}$$

Ainsi, ces forces mécaniques d'origine magnétiques viennent agir sur l'avancée temporelle des position des atomes. De même, si les positions des atomes évoluent, le champ effectif ($\vec{\omega}$) autour duquel précessent les spins est impacté, satisfaisant ainsi un véritable couplage magnéto-mécanique. Dans un système micro-canonique fermé, ces 9N équations du mouvement doivent satisfaire plusieurs propriétés, comme

- La conservation de l'énergie (E).
- La conservation de la norme de chacun des spins $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_i$:

$$\frac{d}{dt}(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_i) = \dot{\vec{s}}_i \cdot \vec{s}_i = (\vec{s}_i \times \vec{\omega}_i) \cdot \vec{s}_i = 0$$

- La conservation du moment total angulaire ($\vec{L} + \vec{S}$). On doit pour cela montrer que :

$$\frac{d}{dt}(\vec{L} + \vec{S}) = \frac{d\vec{L}}{dt} + \frac{d\vec{S}}{dt} = 0$$

avec $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$ et $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$. Regardons chacun de ces deux termes en se limitant au terme pseudo-dipolaire pour l'énergie d'anisotropie. En appelant $A_j = -\frac{dV_{ij}}{dr_{ij}} + \left(\frac{dJ_{ij}}{dr_{ij}} - \frac{1}{3} \frac{dK_{ij}}{dr_{ij}} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) + \left(\frac{dK_{ij}}{dr_{ij}} - \frac{2K_{ij}}{r_{ij}} \right) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)$, on

5.4. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT D'UNE DMM.

obtient ;

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \times \vec{p}_i + \vec{r}_i \times \frac{d\vec{p}_i}{dt} \right) = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \frac{d\vec{p}_i}{dt} \\ &= \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \left(\sum_{j=1, i \neq j}^N A_j \vec{r}_{ij} + \frac{K_{ij}}{r_{ij}} ((\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \vec{s}_i + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) \vec{s}_j) \right) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Le jeu de la double somme sur i et j implique que quelque soit la grandeur A_i ,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{K_{ij}}{r_{ij}} [(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\vec{r}_i \times \vec{s}_i) + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) (\vec{r}_i \times \vec{s}_j)] \quad (5.23)$$

On constate que seule l'anisotropie contribue au moment cinétique. Dans le cas où l'interaction magnétique serait un unique échange magnétique, ce moment angulaire est identiquement nul.

La dérivée du moment total de spin est définie comme :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{S}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \vec{s}_i \right) = \sum_{i=1}^N \frac{d\vec{s}_i}{dt} = \sum_{i=1}^N \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j=1, i \neq j}^N \left(J(r_{ij}) - \frac{K(r_{ij})}{3} \right) \vec{s}_j + K(r_{ij}) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) \hat{r}_{ij} \right] \times \vec{s}_i \end{aligned} \quad (5.24)$$

Le premier terme de cette equation est nul en raison de la double somme sur les indices i et j et du fait que $\vec{A} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{A}$. Ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{S}}{dt} &= \sum_{i,j=1, i \neq j}^N K(r_{ij}) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\hat{r}_{ij} \times \vec{s}_i) \\ &= \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{K(r_{ij})}{r_{ij}} (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\vec{r}_j \times \vec{s}_i) - \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{K(r_{ij})}{r_{ij}} (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\vec{r}_i \times \vec{s}_j) \\ &= \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{K_{ij}}{r_{ij}} [(\hat{r}_{ji} \cdot \vec{s}_i) (\vec{r}_i \times \vec{s}_j) - (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\vec{r}_i \times \vec{s}_i)] \\ &= - \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{K_{ij}}{r_{ji}} [(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) (\vec{r}_i \times \vec{s}_j) + (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) (\vec{r}_i \times \vec{s}_i)] \\ &= - \frac{d\vec{L}}{dt} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Pour conclure, on vient de démontrer que le moment total angulaire était constant même dans un système anisotrope de type pseudo-dipolaire. En ne considérant qu'un échange magnétique, le moment angulaire \vec{L} et le moment total de spin \vec{S} sont respectivement conservés, imposant de fait la conservation du moment total angulaire. Le cas d'un modèle anisotrope est plus subtil. En effet, \vec{L} et \vec{S} ne sont plus respectivement conservés mais il s'agit bien de la somme qui est conservée. L'équation (5.20) pourrait a priori être agrémentée d'un signe moins puisque ce dernier n'agira que sur le sens de rotation des spins. En effet, dans une dynamique de spin atomique où le spin est la seule variable dynamique, le sens de rotation importe peu sur la dynamique globale du système. Dans une DMM, ce n'est pas le cas. Le sens de rotation est primordial puisqu'il permet la conservation où la non-conservation du moment total angulaire. S'il est bien choisi, l'accroissement ou la perte de moment cinétique est compensé par respectivement la perte où l'accroissement du moment total de spin de sorte que $\frac{d\vec{L}}{dt} + \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{0}$. La conservation du moment total angulaire est primordiale dans une DMM. Il est par conséquent très important de vérifier cette propriété. Le cas du pseudo-quadrupolaire n'a pas été traité explicitement pour des raisons de simplicité. Il vérifie tout autant cette propriété.

Les 9N équations d'une DMM ont été dérivées et satisfont de nombreuses lois de conservation d'un système classique. Étant donné que ce jeu d'équations est insoluble analytiquement, il faut maintenant s'attacher à les résoudre numériquement sans briser ces lois de conservations.

5.5 Algorithmes

Un programme de DMM doit être doté d'un algorithme efficace permettant d'intégrer simultanément les 6N équations de Newton et les 3N équations d'avancées sur le spin sur un long temps. Le choix de l'algorithme est donc primordial. En réalité, bien qu'il soit facile de reconnaître un "*mauvais*" algorithme, il est beaucoup plus difficile de citer les critères que doivent satisfaire un "*bon*" algorithme[88]. On va cependant tenter de les répertorier.

Le premier que l'on peut mentionner est la rapidité. En réalité ce n'est pas l'intégration des équations qui est consommateur en temps mais l'appel au calcul des forces et des champs effectifs. En effet, la rapidité d'un algorithme est proportionnelle au nombre d'appels aux calculs des forces et des champs effectifs. Il faut ainsi

5.5. ALGORITHMES

relier ce critère à la précision. Il est plus avantageux de faire appel à des algorithmes sophistiqués qui autorisent un plus important pas d'intégration afin de minimiser l'évaluation des forces et des champs effectifs. La conservation de l'énergie est également un critère essentiel. Il est d'ailleurs utile de faire la distinction entre la conservation à temps court et la conservation à temps long. Les algorithmes d'ordres élevés ont beau avoir une conservation de l'énergie à temps court aussi précise que l'on veut, leur dérive énergétique à temps long est inévitable. D'autres algorithmes, basés par exemple sur les méthodes de décomposition (Velocity Verlet)[107] présentent une dérive énergétique modeste à temps court et à long temps. Un algorithme censé prédire les trajectoires de toutes les particules se doit d'être précis à la fois à court temps et à long temps. Ce n'est malheureusement jamais le cas. La plupart des systèmes de DMM sont sensiblement dépendant des conditions initiales. Ainsi, deux trajectoires initialement très proches vont diverger exponentiellement avec le temps. L'écart entre les véritables trajectoires et celles simulées peut donc être imputé à la qualité des algorithmes. En DMM, on ne s'intéresse pas à prédire exactement la trajectoire des particules du système, mais plutôt à décrire un comportement statistique satisfaisant. Toutes les grandeurs extraites sont basées sur des moyennes temporelles et spatiales. Finalement, le détail de chacune des trajectoires est inutile, si pour l'ensemble de toutes les particules le comportement statistique est correct.

Les équations du mouvement microcanoniques sont des équations réversibles dans le temps, un algorithme satisfaisant devra respecter cette propriété. A tout instant, si on renverse le temps, on doit être capable de revenir à la configuration initiale. Ce n'est pas le cas de la majorité des algorithmes comme les schémas prédicteur-correcteur[88, 70].

La dernière propriété est la préservation du volume de l'espace des phases. Les équations de la DMM étant issues d'une véritable dynamique Hamiltonienne, le volume de l'espace des phases est censé être conservé au cours du temps. Ainsi, après un temps de simulation suffisamment long, les algorithmes qui ne préservent pas ce volume de l'espace des phases, ont laissé croître ou diminuer cet hypervolume. C'est tout simplement incompatible avec la conservation de l'énergie. Cette propriété de préservation du volume de l'espace des phases est à relier avec celle de la réversibilité puisque tous les algorithmes non réversibles ne préservent pas ce volume[88]. C'est la raison pour laquelle les algorithmes non réversibles comme les schémas prédicteurs-correcteurs ont un problème de dérive énergétique à long temps.

Pour conclure, la réversibilité et la préservation du volume de l'espace des phases

5.5. ALGORITHMES

sont des conditions nécessaires à l'absence d'une dérive énergétique à long temps. Cette condition n'est cependant pas suffisante. On comprend ainsi que l'algorithme parfait n'existe pas et que le meilleur est celui qui rassemble le plus de ces propriétés.

En dynamique moléculaire, l'algorithme de Verlet[196] est sans doute celui qui répond le plus à ces attentes [88]. Voici le détail de ses propriétés :

- ✓ Il est rapide.
- ✓ Il fait appel au moins de mémoire possible car il ne stocke pas les pas d'avant.
- Intéressant pour la modélisation de très gros systèmes.
- ✓ La conservation de l'énergie à temps court est satisfaisante.
- ✓ La dérive énergétique à long temps est contrôlée.
- ✓ L'algorithme est réversible et préserve le volume de l'espace des phases.
- × Pas particulièrement précis pour de grand pas d'intégration. Le calcul des forces est donc à faire fréquemment.

L'efficacité de l'algorithme de Verlet est loin d'être le fruit du hasard. Une grande partie de ses propriétés découlent du fait qu'il est extrait d'un algorithme de décomposition. En DM, Tuckermann *et al* [95] ont montré comment systématiquement dériver un algorithme réversible en préservant le volume de l'espace des phases, à partir du formalisme de Liouville de la mécanique classique. L'algorithme de Verlet peut tout à fait être extrait de ce formalisme en utilisant une décomposition particulière de Suzuki-Trotter (voir formule 2.31)[88]. Dans une DMM, un opérateur de spin vient s'ajouter aux deux opérateurs de position et d'impulsion. Omelyan *et al*[182] ont ainsi profité de ce formalisme de Liouville pour dériver un intégrateur de DMM. De cette façon, ils ont mis au point un pseudo algorithme de Verlet à spins et montré la simplicité de la méthode lors de l'ajout d'une variable dynamique. Nous avons fait le choix de retenir cet algorithme pour s'assurer qu'il satisfasse les critères cités auparavant. Ceci justifie tous les développements numériques qui ont été faits dans la section (2.3.3) pour l'utilisation d'un algorithme de décomposition pour la dynamique de spin atomique.

Pour bâtir cet algorithme et se placer dans le formalisme de Liouville, on doit écrire un supervecteur $\vec{\phi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{s}_1 \dots \vec{s}_N)$ à $9N$ composantes. Les équations du mouvement se réécrivent facilement sous la forme :

$$\dot{\vec{\phi}} = \{\vec{\phi}, H\} = \hat{L}\vec{\phi} \quad (5.26)$$

où \hat{L} est l'opérateur de Liouville. En accord avec le crochet de Poisson (5.16), cet

5.5. ALGORITHMES

opérateur s'écrit :

$$\begin{aligned}\hat{L} &= \sum_{i=1}^N \left(\dot{\vec{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \dot{\vec{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} + \dot{\vec{s}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} \right) \\ &\equiv L_r + L_p + L_s\end{aligned}\tag{5.27}$$

Les opérateurs L_r , L_p and L_s sont respectivement les opérateurs de position, d'impulsion et de spins. La solution à l'équation (5.26) est donc simple puisqu'il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre. L'avancée temporelle du supervecteur $\vec{\phi}$ à un temps $t + \tau$ s'écrit formellement :

$$\vec{\phi}(t + \tau) = e^{(L_r + L_p + L_s)\tau} \vec{\phi}(t)\tag{5.28}$$

Le formalisme de Liouville nous a donc permis de réduire le problème à l'évaluation d'une exponentielle de la somme de trois opérateurs. Dans le cas où ces opérateurs commutent entre eux, la solution de ce problème est naturelle puisque l'exponentielle de la somme est tout simplement le produit des exponentielles ($e^{(L_r + L_p + L_s)} = e^{L_r} e^{L_p} e^{L_s}$). Ce n'est pas le cas de ces trois opérateurs. En effet, étant donné $[L_r, L_p] \neq [L_r, L_s] \neq [L_s, L_p] \neq 0$, le recourt à l'expansion de Magnus [87] est nécessaire pour obtenir la solution exacte à ce problème. La description de cette approche a déjà été faite dans la section (2.3.3). L'astuce est d'utiliser la décomposition de Suzuki-Trotter(STD2) pour obtenir un approximant de cette exponentielle ayant pour forme :

$$e^{(A+B+C)\tau} \approx e^{\frac{\tau}{2}C} e^{\frac{\tau}{2}B} e^{\tau A} e^{\frac{\tau}{2}B} e^{\frac{\tau}{2}C} + \mathcal{O}(\tau^3)\tag{5.29}$$

A ce stade de la décomposition, il est important de remarquer que le choix de A,B et C est totalement arbitraire. Dans une DM, les évaluations de $e^{L_r} = e^{\sum_i L_{r_i}}$ et $e^{L_p} = e^{\sum_i L_{p_i}}$ sont connues exactement[88]. En effet, il est établi que :

$$\begin{aligned}e^{L_{r_i}\tau} \vec{r}_i(t) &= \vec{r}_i(t) + \tau \frac{\vec{p}_i(t)}{m_i} \\ e^{L_{p_i}\tau} \vec{p}_i(t) &= \vec{p}_i(t) + \tau \dot{\vec{p}}_i(t)\end{aligned}\tag{5.30}$$

Par conséquent, en raison de la commutativité de chacune des composantes des

5.5. ALGORITHMES

positions et des impulsions, on peut écrire que :

$$\begin{aligned} e^{L_r \tau} &= \prod_{i=1}^N e^{L_{r_i} \tau} \\ e^{L_p \tau} &= \prod_{i=1}^N e^{L_{p_i} \tau} \end{aligned} \quad (5.31)$$

Il a cependant été montré dans la section (2.3.3) que l'évaluation de $e^{L_s} = e^{\sum_i L_{s_i}}$ est plus difficile. Les opérateurs de Liouville de spins ne commutent pas entre eux. Le champ effectif étant en général une fonction des autres spins, la relation de commutation (2.7) implique que :

$$e^{L_s} \vec{\phi}(t) = \left(e^{\tau \frac{\hat{L}_{s_1}(t)}{2}} \dots e^{\tau \frac{\hat{L}_{s_{N-1}}(t)}{2}} e^{\tau \hat{L}_{s_N}(t)} e^{\tau \frac{\hat{L}_{s_{N-1}}(t)}{2}} \dots e^{\tau \frac{\hat{L}_{s_1}(t)}{2}} \right) \vec{\phi}(t) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (5.32)$$

où chacun des opérateurs de spins $e^{\tau \hat{L}_{s_i}}$ est donné par la formule (2.34). Dans un soucis de rapidité mais également de précision de l'algorithme, on va s'intéresser à l'ordre des opérateurs. Le calcul de la force nécessaire à l'avancée temporelle de l'impulsion et le calcul du champ effectif magnétique nécessaire à l'avancée des spins restent les deux étapes les plus consommatrices en temps de simulation. Il faut donc minimiser leur appel. De même, en analysant la formule (5.29), on constate

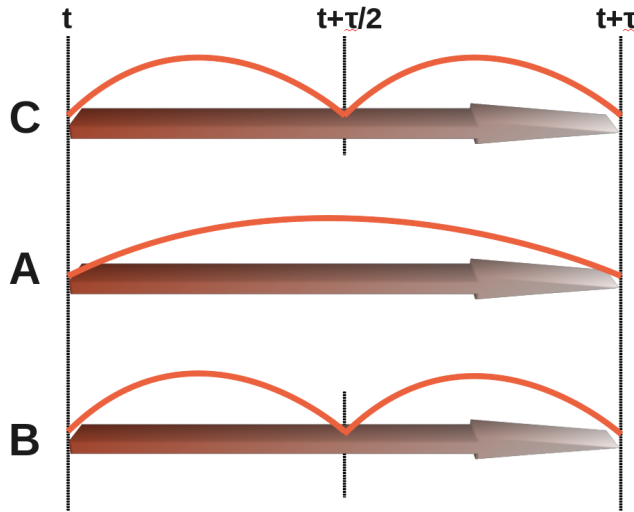


FIGURE 5.1 – Illustration de l'algorithme de décomposition de Suzuki-Trotter avec 3 opérateurs A,B et C non commutatifs. Se reporter à l'équation (5.29).

que les opérateurs B et C sont évalués deux fois contre une pour l’opérateur A. Dans un soucis de précision, B et C doivent être les opérateurs nécessitant le pas d’intégration le plus petit (voir schéma (5.1)). Dans la littérature, les références [71, 70] suggèrent (P,R,S,R,P), les références[197, 198] proposent (S,P,R,P,S) et la référence[72] suggère (S,R,P,R,S). Nous nous sommes fixés comme objectif d’analyser tous ces algorithmes, afin d’en lister les qualités et les défauts et ainsi retenir celui qui a le meilleur compromis rapidité/précision.

Cette étude commence par une analyse des temps caractéristiques. Le pas d’intégration d’une dynamique moléculaire est compris entre 1 et 2 fs. Celui d’une dynamique de spin atomique dédiée au Co est estimée à 0.2 fs (voir section (4.2.3)). Par conséquent, pour une meilleure précision l’opérateur de spin doit être B ou C. Un deuxième critère est le temps de l’évaluation de chacun des 3 opérateurs. Comme le montre l’équation (5.32), l’avancée du spin est la plus consommatrice en temps de calcul puisqu’elle est également redécomposée à l’aide d’une STD2 pour garantir une précision en ordre de τ^3 . Dans un soucis de rapidité, l’opérateur de spin doit être A. On constate déjà que les deux premiers critères sont discordants. Il faut donc faire un choix. Pour cela, nous avons pris en compte d’autres considérations comme le nombre d’appels aux temps de calculs des forces et du champ effectif magnétique. Le temps de calcul de ces deux objets est du même ordre de grandeur. Par conséquent, mettre l’opérateur de spin en A conduirait à diminuer le pas d’intégration et ainsi augmenter le nombre d’appels à ces objets. En faisant le choix de le placer en B ou C, on multiplie le nombre d’appels au champ effectif par deux mais le pas d’intégration peut être légèrement supérieur. Nous avons retenu cette dernière approche puisque nous avons fait le choix de privilégier la précision à la vitesse. Bien qu’ils soient les plus rapides, on élimine de fait deux algorithmes :

$$\begin{aligned} & \times (P,R,S,R,P) \\ & \times (R,P,S,R,P) \end{aligned}$$

Tuckerman *et al*[95] ont comparé l’algorithme de position-Verlet (R,P,R) et velocity Verlet (P,R,P). Ils ont ainsi montré que l’algorithme velocity-Verlet était supérieur pour les simulations de DM. En effet, pour de petits pas de temps tels que ceux utilisés en DM, la conservation de l’énergie est meilleure avec cet algorithme. De même, à pas d’intégration égal, le temps de calcul est similaire. L’algorithme de position-Verlet est à privilégier pour des calculs Monte Carlo où le pas de temps est bien plus important étant donné les grandes échelles de temps simulées. Deux autres algorithmes sont ainsi écartés :

5.5. ALGORITHMES

$$\begin{aligned} & \times (S,R,P,P,S) \\ & \times (R,S,P,S,R) \end{aligned}$$

Le choix est donc restreint à deux algorithmes qui sont (S,P,R,P,S) et (P,S,R,S,P). C'est encore une fois le nombre d'appels aux calculs des forces et du champ effectif magnétique qui va faire la différence. Pour les deux algorithmes, le calcul du champ effectif magnétique du spin i est appelé $4N - 2$ fois à chaque pas de temps. En revanche, le calcul de la force est appelé 2 fois à chaque pas de temps pour l'algorithme (S,P,R,P,S) contre seulement une fois pour l'algorithme (P,S,R,S,P). En effet, lorsque l'impulsion est à l'extérieur (soit en C), l'impulsion est avancée coup sur coup entre deux pas de temps ne nécessitant par un recalcul de la force car ni la position des atomes ni les vecteurs spins ont changé :

$$\begin{aligned} & \underbrace{P}_{t=0} \longrightarrow S \longrightarrow R \longrightarrow S \overset{\text{forces}}{\longrightarrow} P \longrightarrow \underbrace{P}_{t=1} \longrightarrow S \longrightarrow \dots \\ & \underbrace{S}_{t=0} \overset{\text{forces}}{\longrightarrow} P \longrightarrow R \overset{\text{forces}}{\longrightarrow} P \longrightarrow S \longrightarrow \underbrace{S}_{t=1} \overset{\text{forces}}{\longrightarrow} P \longrightarrow \dots \end{aligned}$$

Avec nos critères, le meilleur compromis précision/vitesse est donc l'algorithme :

$$\surd (P,S,R,S,P)$$

Pour illustrer cela, nous nous avons réalisé plusieurs simulations. La première consiste à comparer le temps d'exécution de 4 versions différentes d'algorithmes de décomposition STD2. Le temps de référence est attribué à l'algorithme (P,R,S,R,P) supposé le plus rapide.

	(P,R,S,R,P)	(P,S,R,S,P)	(S,R,P,R,S)	(S,P,R,P,S)
temps/temps(P,R,S,R,P)	1	1.41	1.45	1.55

TABLE 5.2 – Temps d'exécution de 4 algorithmes STD2. Les valeurs présentées sont sans unité puisque les temps de simulations ont tous été divisés par le temps de référence de l'algorithme (P,R,S,R,P)

Ces 4 simulations permettent tout d'abord de vérifier que l'algorithme (P,R,S,R,P) est le plus rapide. Elles montrent également que l'algorithme (P,S,R,S,P) est plus rapide que (S,P,R,P,S) en raison d'un calcul en moins de la force. (P,S,R,S,P) et (S,R,P,R,S) sont cependant similaires en temps de calcul. Comme le montre la figure (5.2), la précision dépend bien de l'algorithme mais aussi de la nature de l'excitation. Pour la figure (5.2.a), les spins sont figés du fait qu'ils sont tous alignés dans

5.6. MISE EN ŒUVRE NUMÉRIQUE

la même direction. Cela revient donc à comparer un velocity-Verlet et un position-Verlet. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par la référence [95] puisque nous venons de montrer que l'algorithme (P,S,R,S,P), soit l'homologue du velocity-Verlet, est supérieur à (S,R,P,R,S) pour un petit pas d'intégration (2 fs). Pour la figure (5.2.b), la nature de l'excitation est différente. La valeur de l'énergie cinétique est supposée nulle à l'instant initial. Un spin étant tiré au hasard, un champ effectif magnétique se crée et met en rotation les spins. Dans cette situation, l'algorithme (P,R,S,R,P) qui s'est avéré être le plus rapide, se révèle être le moins précis. (S,R,P,R,S) et (P,S,R,S,P) sont équivalents puisque, dans les deux algorithmes, les spins sont avancés en deux temps. (S,R,P,R,S) se doit bien d'être écarté puisqu'il est moins précis du point de vue mécanique. Nous n'avons pas cherché à mélanger les algorithmes en fonction de l'intensité des forces et des champs effectifs mais c'est une piste à explorer afin d'optimiser précision et vitesse numérique. Si l'on a montré que le jeu des 9N équations de la DMM obéissait à un certains nombre de propriétés, on doit encore prouver que l'algorithme les conserve dans le cas d'un système fermé (N,V,U). Les deux figures (5.2) sont la preuve de la conservation de l'énergie totale du système par l'algorithme sélectionné. Il est néanmoins intéressant de regarder le moment total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ au cours du temps. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs simulations de DMM où la vitesse initiale des atomes a été fixée à 0 et où un des spins a été écarté de la configuration ferromagnétique globale. Le moment total angulaire ainsi que le moment de spins ont été suivis au cours du temps avec et sans anisotropie pseudo-dipolaire. La figure (5.3.a) permet de s'assurer que le moment de spins est conservé sans anisotropie et fluctue avec. La figure (5.3.b) montre que le moment total angulaire est lui toujours conservé à l'ordre de l'algorithme. Sa fluctuation est pilotée par la dérive du moment cinétique.

Pour conclure, nous avons dérivé un algorithme de décomposition STD2 pour un système couplé mécaniquement et magnétiquement de manière anisotrope et montré son efficacité dans un système fermé (N,V,U).

5.6 Mise en œuvre numérique

« L'informatique fait gagner un temps fou... ... que l'on passe sur son ordinateur »

Cette section a pour but de présenter rapidement la démarche poursuivie pour mettre au point un code de DMM. Premier point, à notre connaissance, aucun code

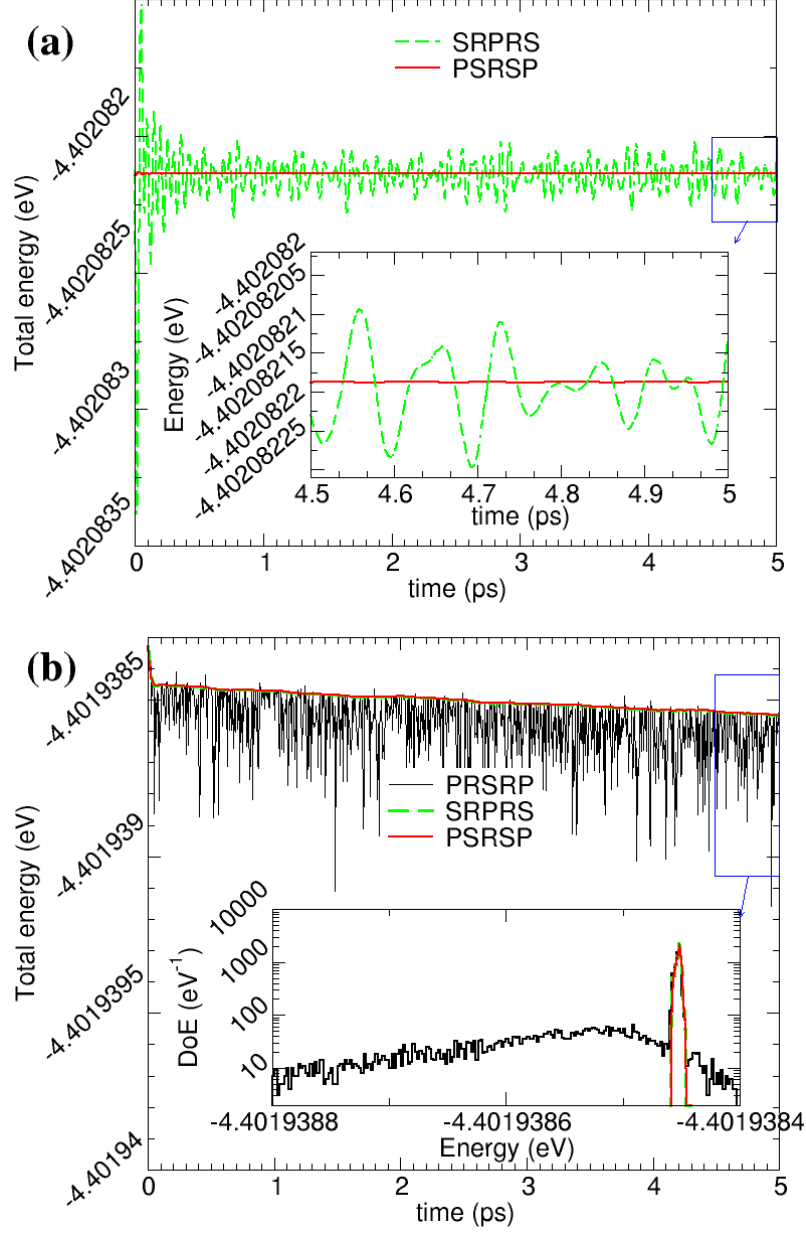


FIGURE 5.2 – Energie totale d'un système de 1342 atomes de Fcc-Co ($J_{ij}=29$ meV/liaison, sans anisotropie). (a) Une petite perturbation mécanique correspondant à 1 T est appliquée à $t=0$ à un système totalement ferromagnétique. (b) Le système est initialement ferromagnétique sauf un spin dont la valeur est attribuée au hasard. Dans ce cas précis, l'énergie cinétique mécanique est initialement nulle. L'encart de la figure (b) correspond à un échantillonnage du suivi temporel de l'énergie.

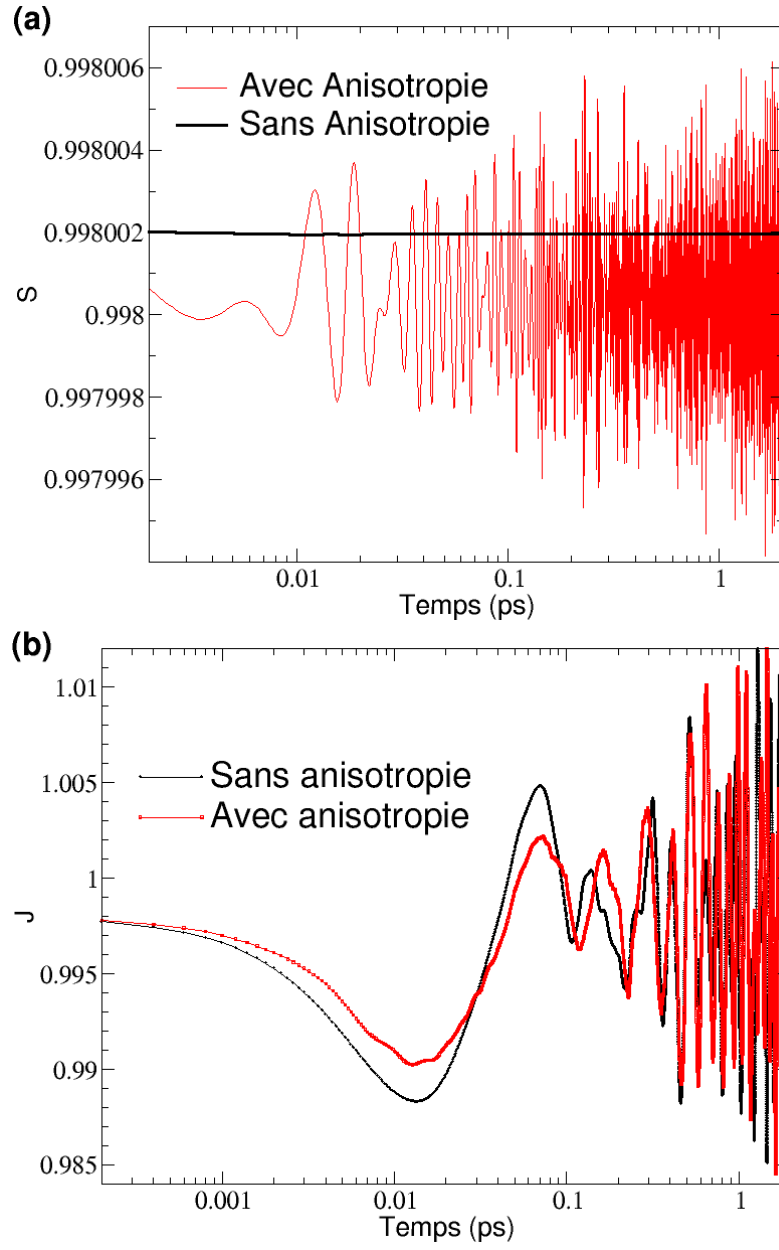


FIGURE 5.3 – (a) Norme totale du moment total de spins défini. (b) Norme du moment total angulaire défini par la formule $(\vec{L} + \vec{S})$.

5.6. MISE EN ŒUVRE NUMÉRIQUE

de DMM était disponible en source libre. Par conséquent, il était nécessaire d'avoir recours à des développements numériques.

Plusieurs stratégies étaient possibles. La première, on écrivait un code complet comprenant la composante DM et la composante DSA. La seconde, on greffait une dynamique moléculaire dans le code de DSA présenté dans la section (2). Enfin dernière solution, on profitait de l'existence de nombreux codes de DM pour venir y incorporer la partie magnétique. Il s'agissait non pas de choisir une stratégie rapide mais plutôt celle qui allait prendre le moins de temps et aboutirait au produit le plus sophistiqué qui soit. La première qui consistait à construire toutes les briques une par une n'était tout simplement pas envisageable dans le cadre d'une thèse. La deuxième et troisième approches étaient équivalentes en terme de temps de programmation. Nous avons retenu la troisième approche pour profiter de la base solide des codes de DM. Ce sont en effet des codes imposants donc relativement difficiles à analyser et modifier mais qui en revanche sont très stables en raison de leur maintenance depuis plusieurs années. Il est important de savoir que numériquement ce n'est pas la résolution des équations de Newton qui est volumineuse mais toutes les autres procédures qui englobent ce noyau. De cette manière, on profite de leurs développements pour n'intervenir, au maximum, que dans le noyau du code.

Le code qui a servi de référence à cette DMM est un code de dynamique moléculaire classique dont l'acronyme est LAMMPS³ pour Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. Il a la propriété de s'exécuter séquentiellement⁴ où en parallèle. Pour ce dernier mode d'exécution, il profite des dernières avancées en parallélisation par domaine avec l'utilisation des bibliothèques MPI⁵ et CUDA⁶.

Afin de comprendre en quoi un code de DMM diffère de celui d'un code de DM, une petite liste des implémentations majeures nécessaires à sa transformation s'impose :

- Création de $3N$ variables dynamiques. Chaque atome porte désormais un vecteur spin en plus du vecteur position et impulsion.
- Affectation initiale des spins avant chaque simulation (au hasard, choix de l'utilisateur, perturbations autour du choix de l'utilisateur)

3. <http://lammps.sandia.gov/>

4. Code s'exécutant sur un unique processeur

5. Message Passing Interface : Approche permettant d'exploiter des ordinateurs distant par passage de messages. On parle de "multiprocessing"

6. Compute Unified Device Architecture est une technologie utilisant des processeurs graphiques pour exécuter des calculs habituellement exécutés sur le processeur central (CPU). Sur une unique station travail, le nombre de processeurs accessibles est bien plus important.

5.7. LE CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE : NVT

- Modification importante de la lecture du fichier d'entrées. En effet, l'utilisateur doit rentrer un grand nombre de paramètres supplémentaires nécessaires au bon déroulement de la simulation et au traitement des données de sorties.
- Implémentation du calcul du champ effectif magnétique nécessaire à l'avancée du spin (l'utilisateur fournit le rayon en Å sur lequel les interactions sont sommées).
- Modification du calcul de la force avec l'ajout de termes magnétiques.
- Réécriture complète de l'algorithme (STD2) donc du noyau du code (jeux de construction entre calcul de la force, calcul du champ effectif magnétique et avancée temporelle des trois variables).
- Multitude de calculs et de sorties de grandeurs magnétiques au cours du temps (énergie totale, énergie magnétique, énergie d'anisotropie, température, vecteur aimantation totale, norme de l'aimantation totale,...).

Toutes ces étapes sont visualisées dans le schéma (5.4). Le code de DMM est aujourd'hui fonctionnel. Dans un soucis de performance numérique, il serait toutefois indispensable de procéder à des optimisations de parallélisation.

5.7 Le contrôle de la température : NVT

« Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more. »

Arnold SOMMERFELD

Pour réaliser des simulations d'un système de DMM non-isolé, il est nécessaire de développer une méthode permettant le contrôle de la température. La température est en effet une quantité fondamentale en physique statistique dont la valeur microcanonique est usuellement donnée par la différenciation de l'entropie par rapport à l'énergie interne du système[199]. Cette mesure de désordre est généralement suivie en DM à partir de la valeur moyenne de l'énergie cinétique des atomes. Pour cela, on fait l'hypothèse que le système est ergodique. En vertu du théorème du Viriel et de la limite thermodynamique, la pression microcanonique du système s'exprime en fonction de la température lui permettant ainsi d'atteindre un état d'équilibre.

5.7. LE CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE : NVT

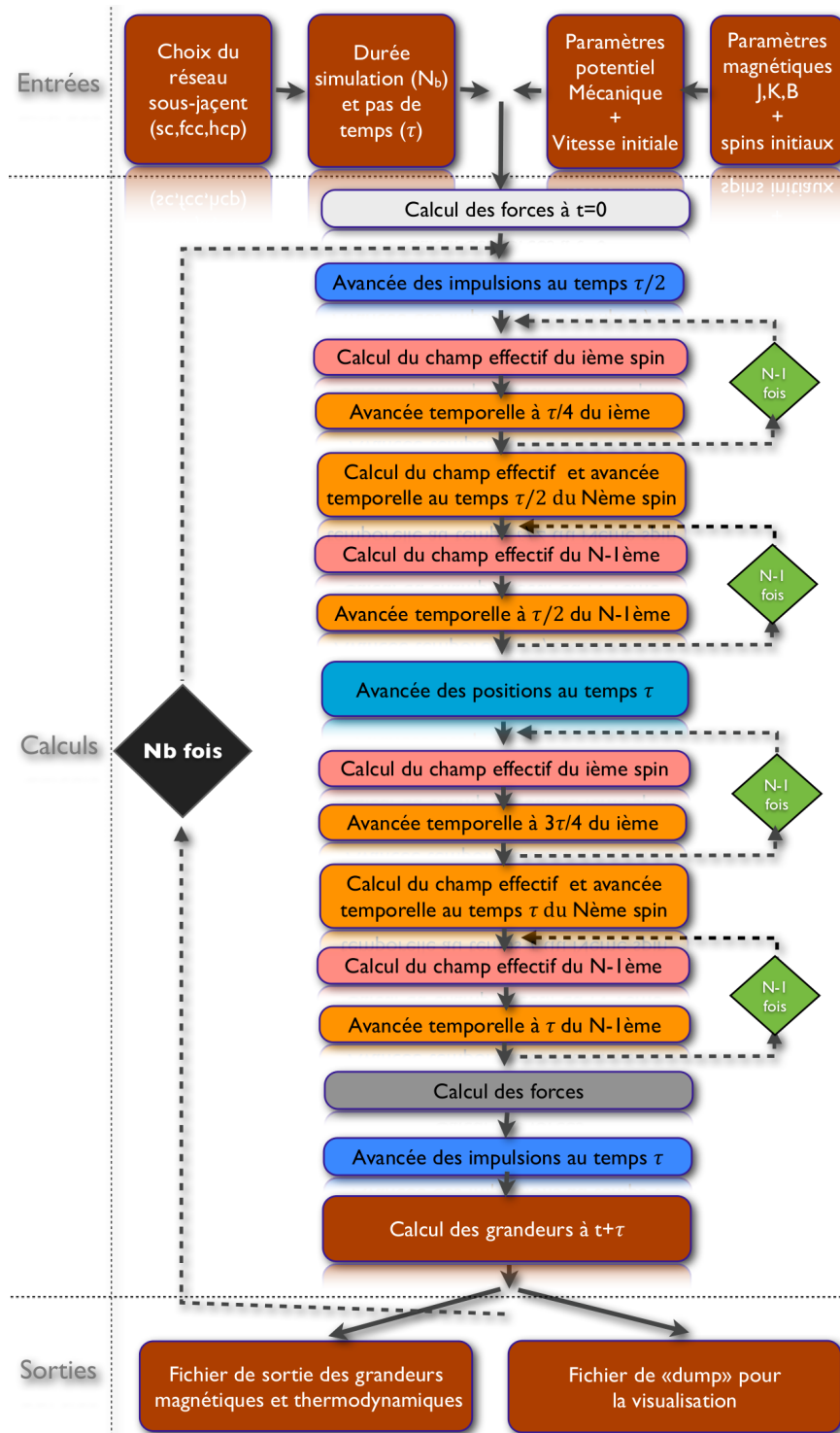


FIGURE 5.4 – Image schématique d'un code de DMM utilisant un intégrateur symplectique (STD2) dédié aux trois variables dynamiques ($vecr, vecp, vecs$). Le code présenté est ici séquentiel.

Ce n'est pas le cas lorsque le système a un degré de liberté interne, comme le spin. La dynamique d'un tel système est bien différente. Étant donnée une configuration initiale de spins correspondant à une certaine température (voir formule (3.8)), le système est forcé d'évoluer à température constante. Il est nécessaire d'introduire une dissipation pour mener à la non conservation de l'énergie et ainsi faire tendre l'ensemble microcanonique vers l'ensemble canonique. En couplant les N particules du système à un bain thermique supposé suffisamment grand pour être considéré à énergie infinie, on autorise des fluctuations d'énergie qui seront captées par l'ensemble canonique. Le problème du contrôle de la température se résume donc d'abord à la connexion avec un bain thermique.

Le but de cette section n'est pas de passer en revue les méthodes de contrôle de la température en DM. Les trois plus importantes ont d'ailleurs été brièvement décrites dans l'introduction du chapitre (3). La méthode du "rescaling" n'a pas été retenue car les trajectoires dans l'espace des phases engendrées par une telle approche sont discontinues[88]. L'approche déterministe est sans doute la plus satisfaisante. Elle est usuellement utilisée en dynamique moléculaire[105, 106, 107]. Au chapitre (3), nous avons montré que cette approche déterministe se dérive pour un système à spins. Cependant, dans l'état actuel des avancées de ces travaux, cette méthode se heurte à des problèmes d'ergodicité et ne permet pas de converger vers l'état paramagnétique à haute température. Nous avons donc fait le choix de se tourner vers un contrôle stochastique de la température en DMM.

La DMM se résume à $9N$ équations de la forme :

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \\ \dot{\vec{s}} = \vec{\omega} \times \vec{s} \end{cases}$$

Le théorème de fluctuation-dissipation stipule que pour contrôler de manière stochastique ce système, il est nécessaire d'introduire une dissipation et une fluctuation. Leurs emplacements ne sont cependant pas donnés par cette théorie et ne sont pas censés influencer sur la dynamique. En effet, le système mécanique est relié au système à spins par la dépendance radiale de la fonction d'échange et par l'anisotropie magnétique. Par conséquent, le contrôle de la température de l'un des deux sous-systèmes engendre une thermalisation de l'autre sous-système par couplage.

5.7.1 Contrôle de la température par le sous-système à spin.

Pour satisfaire l'équation de Langevin, le jeu d'équation (5.33) s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \\ \dot{\vec{s}} = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left[\left(\vec{\omega} + \tilde{\vec{\omega}} \right) \times \vec{s} + \alpha \vec{s} \times \left(\left(\vec{\omega} + \tilde{\vec{\omega}} \right) \times \vec{s} \right) \right] \end{cases} \quad (5.33)$$

où $\langle \tilde{\vec{\omega}}_i \rangle = \vec{0}$ et $\langle \tilde{\omega}_i^a(t) \tilde{\omega}_i^b(t') \rangle = 2D \delta_{ij} \delta_{ab} \delta(t - t')$ avec a et b les composantes et i et j les sites. L'énergie totale de ce système n'est pas conservée. La température correspond donc à une mesure du désordre introduit dans le système à partir de la fluctuation. La détermination du paramètre D est faite à partir du théorème de fluctuation-dissipation dans sa formulation de Stratanovich. Ainsi la dérivée temporelle de la fonction de distribution $W = e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}, \vec{s})} / Z$ s'écrit :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial q_i} \cdot (\dot{q}_i W) - \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (\dot{p}_i W) - \frac{\partial}{\partial s_i} \cdot \left(\left(A_i + D B_{jk} \frac{\partial B_{ik}}{\partial s_j} \right) W \right) + \frac{\partial^2}{\partial s_i \partial s_j} ((D B_{ik} B_{jk}) W) \quad (5.34)$$

où l'indice i s'étend de 1 à 3N.

En posant $G_{ij} = \epsilon_{ijk} s_k$, on a :

$$\begin{cases} A_i = \frac{1}{1 + \alpha^2} [G_{ij} (\omega_j - \alpha G_{jl} \omega_l)] \\ B_{ik} = \frac{1}{1 + \alpha^2} [\epsilon_{ikj} s_j + \alpha (\delta_{ik} - s_i s_k)] \end{cases}$$

De même, les deux premiers termes de l'équation 5.34 s'annulent :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial q_i} \cdot (\dot{q}_i W) - \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (\dot{p}_i W) &= - \left(W \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \dot{q}_i \frac{\partial W}{\partial q_i} + W \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \dot{p}_i \frac{\partial W}{\partial p_i} \right) \\ &= - \left(\dot{q}_i \frac{\partial W}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial W}{\partial p_i} \right) \\ &= -\beta \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) W \\ &= -\beta \{ \mathcal{H}, \mathcal{H} \} W \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.35)$$

5.7. LE CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE : NVT

Par conséquent, l'équation de Fokker-Planck (5.34) est équivalente à celle obtenue dans l'annexe C dans le cas d'une dynamique de spins. Ainsi d'après la formule (C.6),

$$D = \frac{\alpha}{\beta\hbar}$$

En raison de la forme du crochet de Poisson mécanique, le couplage avec une dynamique moléculaire n'a rien changé au coefficient D qui représente l'amplitude du bruit proportionnelle à la température. Pour vérifier cela, nous avons testé cette dynamique stochastique de DMM à l'aide d'une simulation où la température de réseau a été laissée libre. La résolution numérique de (5.33) nous a conduit à la figure (5.5), où nous montrons la convergence des deux températures microcanoniques après un temps de relaxation de 0.2 ns. La température de spin étant directement contrôlée, elle atteint plus rapidement la température cible. La dépendance radiale de l'échange a suffi à connecter les deux sous-réseaux entre eux et ainsi chauffer le système mécanique vers la température canonique. On estime ainsi le temps de relaxation entre les deux réservoirs à 200 ps. Cette valeur est en accord avec les temps de relaxation donnés dans la référence [120].

De cette manière, on peut conclure qu'un système canonique de DMM peut-être approché par une méthode stochastique où la fluctuation et la dissipation sont portées par le sous-système magnétique uniquement. Le couplage entre les deux réseaux suffit à faire converger leur température microcanonique intrinsèque vers la température canonique. Néanmoins, une telle approche oblige à considérer un amortissement magnétique quelconque comme ici de type Gilbert. L'origine de cet amortissement est donc toujours mystérieuse. Physiquement, l'amortissement magnétique est vu comme la manifestation du transfert d'énergie entre le système de précession des spins et les vibrations du réseau[97]. Il est donc légitime de penser que la DMM que nous mettons en œuvre est en mesure d'apporter des éclaircissements sur l'origine de cet amortissement. En effet, nous sommes capables de tenir compte des vibrations du réseau et nous l'avons couplé à l'évolution des spins. Tous les éléments sont donc réunis pour voir surgir un amortissement magnétique dont l'origine serait le désordre thermique de la position des atomes.

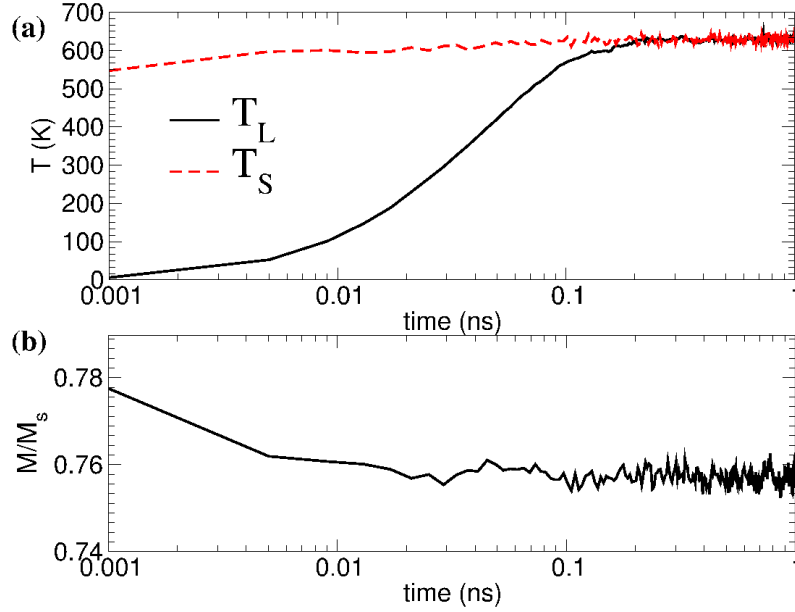


FIGURE 5.5 – Simulation de DMM d'un Hcp-Co illustrant le couplage entre les spins et le réseau. Les spins sont couplés entre eux par l' échange isotrope. Tous les spins ont été initialement alignés selon l'axe z et ont été soumis à une fluctuation proportionnelle à la température. La température canonique appliquée est de 600K. L'impulsion du système est totalement libre. La température microcanonique des deux sous-systèmes est suivie en (a) et l'évolution de l'aimantation moyenne est présentée en (b).

5.7.2 Contrôle de la température par le sous-système mécanique

Le système (5.33) n'est pas celui le plus adéquate pour tenter de vérifier si l'amortissement magnétique découle d'un couplage avec les phonons. Pour cela, nous proposons de réaliser la dissipation et la fluctuation sur l'équation d'évolution de l'impulsion du système mécanique. De cette manière, le réseau fluctue sous l'influence d'une température introduisant ainsi une modification du champ effectif autour duquel les spins effectuent une précession. Le système devient :

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} - \gamma \vec{p} + \tilde{\vec{f}} \\ \dot{\vec{s}} = \frac{1}{1 + \alpha^2} (\vec{\omega} \times \vec{s}) \end{cases} \quad (5.36)$$

5.7. LE CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE : NVT

où $\langle \vec{f} \rangle = \vec{0}$ et $\langle f_i^a(t) f_j^b(t') \rangle = 2D \delta^{ab} \delta^{ij} (t - t')$. La formulation de Stratanovich de l'équation de Fokker-Planck associée à ce système d'équation est de la forme :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial q_i} \cdot (\dot{q}_i W) - \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (p_i W) - \frac{\partial}{\partial s_i} \cdot (s_i W) + D \frac{\partial^2 W}{\partial p_i \partial p_j} \quad (5.37)$$

Sachant que $W = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}}$, la condition d'équilibre $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ conduit à l'expression générale de D :

$$D = \frac{m\gamma}{\beta} + \frac{m}{\beta} \left(-\frac{\partial}{\partial s_i} \cdot \dot{s}_i + \beta \dot{s}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s_i} \right) \quad (5.38)$$

Dans le cas où $\dot{\vec{s}} = \vec{\omega} \times \vec{s}$ et si $\vec{\omega}$ ne dépend pas du spin i mais des autres spins, alors $D = \frac{m\gamma}{\beta}$. Ce coefficient est identique à celui d'un unique système mécanique soumis à l'équation de Langevin. Le cas d'une interaction d'anisotropie pseudo-quadrupolaire ne remplit pas ces conditions puisque $\vec{\omega}$ est une fonction explicite du spin du site i . Dans ce cas là, il faut considérer la formule 5.38 pour l'évaluation de D. Pour simplifier le problème et se limiter au cas $D = \frac{m\gamma}{\beta}$, nous allons nous limiter à des interactions d'ordre quadratique de type échange magnétique et anisotropie pseudo-dipolaire.

L'objectif est de démontrer l'existence d'un amortissement magnétique intrinsèque lié au réseau. Pour cela, il est nécessaire de montrer que la fluctuation sur l'impulsion engendre un champ effectif différent de type :

$$\dot{\vec{s}} = (\vec{\omega} + \tilde{\vec{\omega}}) \times \vec{s},$$

où $\tilde{\vec{\omega}}$ est un vecteur proportionnel à $\alpha(\vec{\omega} \times \vec{s})$.

Dans le cas où l'interaction magnétique est constituée d'un unique échange magnétique, on a $\tilde{\vec{\omega}} = A\vec{\omega}$ avec A une constante. En effet, le changement de l'impulsion donc des positions, n'entraîne qu'une modification de la norme $\vec{\omega}$ à travers $\frac{\partial J(r_{ij})}{\partial r_{ij}}$. L'échange magnétique ne peut donc pas être responsable d'un quelconque amortissement magnétique. Cependant, c'est l'anisotropie résultant du couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ qui y contribue. La pulsation d'une interaction de type pseudo-dipolaire est en effet fonction du vecteur position \vec{r} . Lorsque la température est appliquée sur le réseau mécanique, les positions des atomes sont modifiées. La symétrie du réseau étant brisée, la pulsation magnétique résultante n'est plus proportionnelle au champ effectif intrinsèque ($\tilde{\vec{\omega}} \neq A\vec{\omega}$). Le contrôle de la température à partir des phonons et la présence d'une anisotropie dipolaire suffit donc à introduire un amortissement

magnétique alors même que l'équation d'évolution des spins est non amortie.

Les simulations de DMM réalisées à partir de (5.36) confirment que l'anisotropie induit un amortissement. En partant d'une configuration de spins strictement ferromagnétique, les simulations avec un unique échange magnétique ($J=29$ meV/liaison) ont montré qu'il était impossible de sortir de cet état de minimum d'énergie et ce malgré la fluctuation thermique sur l'impulsion. Néanmoins, en ajoutant une anisotropie pseudo-dipolaire correspondant à l'énergie d'anisotropie du Hcp-Co ($50\mu\text{eV}$), une déviation de cet état ferromagnétique est observée. Ceci n'est autre que la signature de la présence d'un amortissement magnétique. La température microcanonique augmente et la norme totale de l'aimantation diminue en conséquence. Il est cependant important de noter que cette augmentation de la température est faible et que le temps d'attente pour obtenir l'équilibration entre les températures microcanoniques des deux sous-réseaux est bien trop long pour être observé par une DMM. La figure (5.6) montre qu'en présence d'une telle anisotropie, la DMM permet d'introduire un amortissement magnétique intrinsèque malgré l'utilisation d'une équation non-amortie sur le spin. Cette dynamique est équivalente à une dynamique de Langevin où le paramètre d'amortissement magnétique est très faible soit de l'ordre de 10^{-7} . Ce résultat va dans le sens des résultats de Kamberský[200] qui montrent par des calculs *ab initio*, que l'amortissement de Gilbert pour le fer et le nickel, tient son origine majoritairement dans l'interaction électron-électron. Plus récemment, Liu *et al* [201] ont réalisé des calculs de liaisons fortes sur le Hcp-Co pour extraire le paramètre d'amortissement. Pour cela, le réseau a été perturbé en introduisant un déplacement aléatoire de chacun des atomes pour mimer un désordre thermique. Avec un tel traitement électronique, ils ont trouvé un amortissement de Gilbert du même ordre de grandeur que celui mesuré expérimentalement ($\approx 10^{-2}$) prouvant ainsi la nature électronique de l'amortissement dans les métaux 3d. Néanmoins, la valeur $\alpha = 10^{-7}$ est anormalement faible pour un couplage magnon-phonon. Rossi *et al*[202] ont étudié un modèle de dynamique d'aimantation couplée à des modes élastiques à travers un couplage magnétoélastique linéaire. Pour le cas de paramètres réalistes de films ferromagnétiques, ils ont réussi à écrire l'équation intégrale du tenseur non-diagonale d'amortissement et ainsi évaluer le paramètre d'amortissement issue d'un tel couplage magnéto-élastique. Ce dernier a été évalué à 2×10^{-4} . Il est donc trop faible par rapport à l'amortissement rencontré dans les métaux ferromagnétiques, qui est du au couplage d'échange entre les électrons des orbitales s et p .

5.8. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE MAGNÉTIQUE À PRESSION CONSTANTE

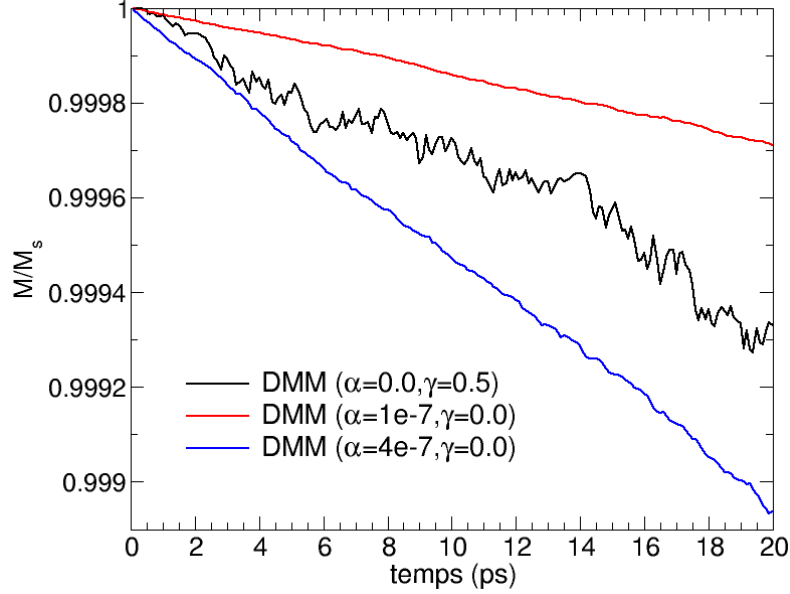


FIGURE 5.6 – Comparaison de trois DMM d'un système de 5^3 spins à partir de la norme de l'aimantation moyenne. La température cible est de 300 K. Les spins sont initialement dans un état strictement ferromagnétique. α représente le paramètre d'amortissement de l'équation du spin et γ celui agissant sur l'impulsion du système.

Par conséquent nous venons de démontrer que le couplage magnéto-élastique n'est pas suffisant pour l'introduction d'un amortissement effectif magnétique dans la dynamique d'aimantation du cobalt. La présence d'un amortissement et d'une fluctuation sur l'équation du spin s'impose forcément dans cette dynamique où les électrons sont absents.

5.8 Dynamique moléculaire magnétique à pression constante

« Sous la pression, la vie révèle ses propriétés intrinsèques. »

Frank Patrick Herbert

Dans un ensemble canonique (NVT), le volume et la température du système sont constants. Sa pression n'est donc pas contrôlée et fluctue dans le temps. Néanmoins, la plupart des expériences sont réalisées à température et pression fixées. Pour modéliser une pression constante en dynamique moléculaire, le volume devient

5.8. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE MAGNÉTIQUE À PRESSION CONSTANTE

une variable dynamique du système qui change au cours du temps. Le contrôle de la pression doit ainsi se rajouter au contrôle de la température dans la DMM. Tout comme pour la température, il existe une multitude de façons de contrôler la pression dans une DM[108, 102, 101, 88, 135, 186].

Dans cette thèse, nous avons fait le choix d'utiliser l'approche de Berendsen *et al*[101]. Elle consiste à réajuster directement le volume du système par un facteur proportionnel à la différence entre la pression courante et la pression désirée. Cette méthode ne génère pas des trajectoires cohérentes avec l'ensemble isobare et isotherme mais présente l'avantage de s'adapter facilement à une DMM puisque l'ajout de la nouvelle variable dynamique de spins ne perturbe pas la méthode. Andersen *et al*[102] ont proposé un Lagrangien dans lequel le volume est ajusté à partir d'une variable additionnelle. L'équation d'évolution mène à un ajustement concomitant des positions et du volume où cette nouvelle variable agit sur les coordonnées comme un "piston" soumis à une pression extérieure. La "masse" du piston est un paramètre ajustable. L'utilisation de ce système étendu conduit à générer des trajectoires en accord avec un ensemble isobare et isotherme. Cette même approche a été reprise et modifiée par Martyna[135]. Elle est aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour la génération d'un ensemble NPT en DM. L'écriture d'un véritable ensemble isobare et isotherme d'un système magnéto-mécanique ne faisait pas parti de nos objectifs principaux, c'est pourquoi nous avons employé la méthode de Berendsen.

Rappelons que la pression instantanée du système se calcule à partir du théorème du Viriel[203] :

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{dV} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \quad (5.39)$$

où N est le nombre d'atomes, k_B la constante de Boltzmann, T la température et d la dimension du système (2 où 3 pour 2D où 3D). La méthode de Berendsen consiste à rajouter un terme supplémentaire aux équations du mouvement conduisant à un changement de pression de la forme :

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{bath} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (5.40)$$

5.8. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE MAGNÉTIQUE À PRESSION CONSTANTE

où τ_p désigne un temps caractéristique du couplage. Les coordonnées sont ajustées en parallèle du volume de sorte que :

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\vec{p}}{m} + \alpha \vec{q} \\ \dot{V} = d\alpha V \end{cases}$$

où d est la dimensionalité et où le paramètre α est déterminé par la relation qui lie la pression à la compressibilité isotherme χ_T à température constante :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\chi_T V} \frac{dV}{dt} = -\frac{d\alpha}{\chi_T} \quad (5.41)$$

Ainsi, d'après (5.39) on a :

$$\alpha = \frac{-\chi_T(P_0 - P)}{d\tau_p} \quad (5.42)$$

L'ajustement de l'équation d'évolution sur les coordonnées s'écrit donc :

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\vec{p}}{m} - \frac{\chi_T(P_0 - P)}{d\tau_p} \vec{q}$$

Cette équation du mouvement sur les positions s'accompagne d'un ajustement des longueurs de la boîte de tel sorte que dans un système isotrope $x \rightarrow \mu x$ et $L \rightarrow \mu L$ avec :

$$\mu = 1 - \frac{\chi_T(P_0 - P)}{3\tau_p} \Delta t = \left[1 - \frac{\chi_T(P_0 - P)}{\tau_p} \Delta t \right]^{1d3} \quad (5.43)$$

où Δt est le pas d'intégration. Ces équations peuvent être modifiées pour des systèmes triclinique anisotrope où P et μ deviennent des tenseurs[101]. Cette approche a été mis en œuvre et la figure 5.7 montre le contrôle simultané de la température et de la pression dans une DMM. La température est contrôlée à partir d'un bain thermique sur le système à spins (voir formule 5.33). La pression microcanonique et les températures microcanoniques tendent respectivement vers leurs valeurs canoniques.

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

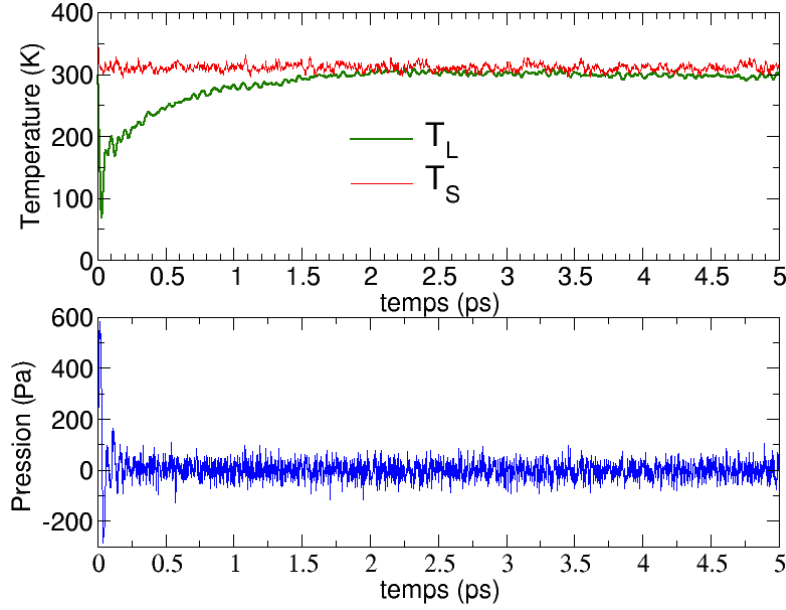


FIGURE 5.7 – Pression microcanonique (a) et températures microcanoniques des deux sous réseaux (b) au cours du temps. Le système est composé de 10^3 atomes en interaction magnétiques et mécaniques. Les paramètres ont été fixés à $\chi_T/\tau_p = 150$ et $\alpha = 0.1$.

5.9 Comportement magnéto-élastique du cobalt massif en température.

Les propriétés magnétiques des matériaux sont connues pour évoluer significativement avec la température. Il existe même une température caractéristique, dite température de Curie T_c , au-dessus de laquelle ils perdent leur propriété ferromagnétique. Le cobalt est un matériau magnétique particulier par sa structure cristalline Hcp à basse température. En effet, il présente une transition de phase martensitique du premier ordre Hcp vers Fcc à une température de $T = 695\text{K}$ [204]. Le cobalt présente également une transition de retournement de spins due à la présence d'une compétition entre l'anisotropie magnétique d'ordre dipolaire et quadrupolaire. A une température de $T = 500\text{K}$, il y a une inversion de l'axe facile et de l'axe difficile d'aimantation en raison de l'évolution des constantes d'anisotropie K_2 et K_4 . Toutes ces propriétés sont reliées entre elles et nécessitent la prise en compte du couplage magnéto-élastique. Cette section a pour but de présenter les principales propriétés du cobalt obtenues par une DMM et de quantifier l'impact du réseau sur le magnétisme et vice versa.

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

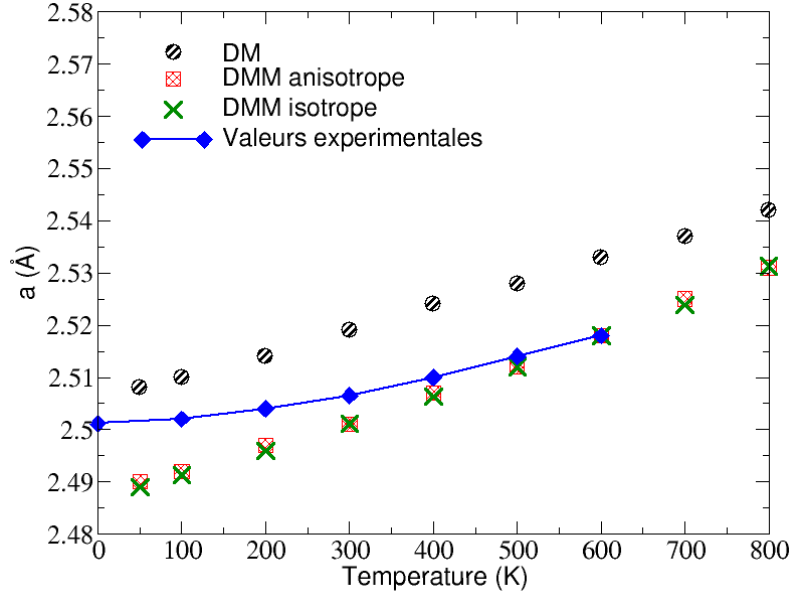


FIGURE 5.8 – Paramètre de maille a du Hcp-Co en fonction de la température pour un système de 10^3 atomes obtenu à partir d’une DM (ronds noirs) et d’une DMM soit isotrope (croix vertes) soit anisotrope (ronds rouges). La pression est maintenue nulle par un thermostat de Berendsen et la température est contrôlée par une approche de Langevin. Dans le cas de la DMM, le potentiel magnétique est toujours constitué d’un échange magnétique (4.5) et de termes d’anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire (4.6) pour la simulation anisotrope. Les valeurs expérimentales ont été obtenues en ajustant la courbe de dilatation thermique du matériau massif[205] sur des points expérimentaux[206] (voir Ref.[75])

5.9.1 Effet du magnétisme sur la dilatation thermique.

Les constantes d’équilibre du réseau à pression nulle sont obtenues à partir de la moyenne temporelle des dimensions de la boîte de simulation après que le système est atteint l’équilibre. Dans le cas du Hcp-Co, les constantes de réseau sont les 2 paramètres de maille a et c ainsi que le rapport c/a . Ces constantes de réseau ont été suivies en fonction de la température dans le cadre d’un calcul de DM conventionnel[190], d’une DMM avec échange (4.5) et anisotropie (4.6) et d’une DMM avec un unique échange (4.5).

Les figures (5.8) et (5.9) montrent respectivement les paramètres de maille a et c obtenus avec ces simulations pour des températures s’élevant jusqu’à 800K. Cette température est en effet la limite supérieure à la phase Hcp du cobalt. La comparaison des résultats obtenus en DM et DMM apporte une information primordiale. Le

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

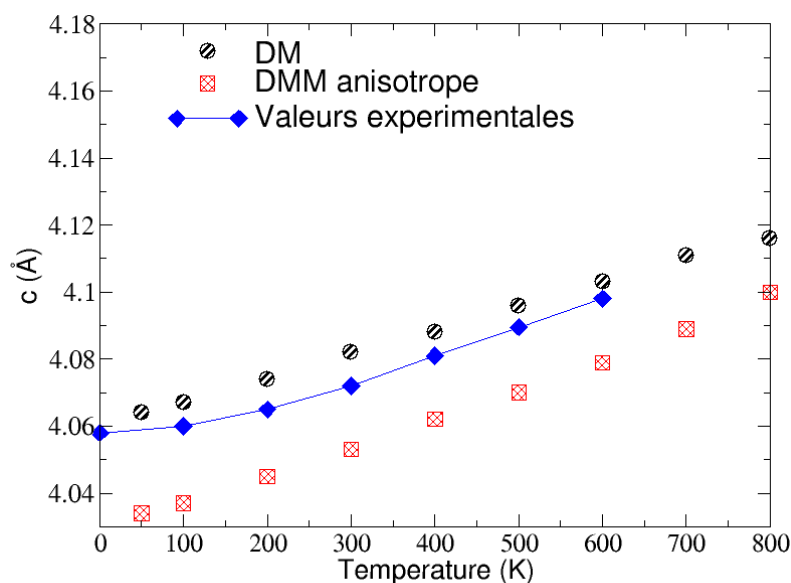


FIGURE 5.9 – Paramètre de maille c du Hcp-Co en fonction de la température pour un système de 10^3 atomes. Les conditions sont similaires à la figure (5.8).

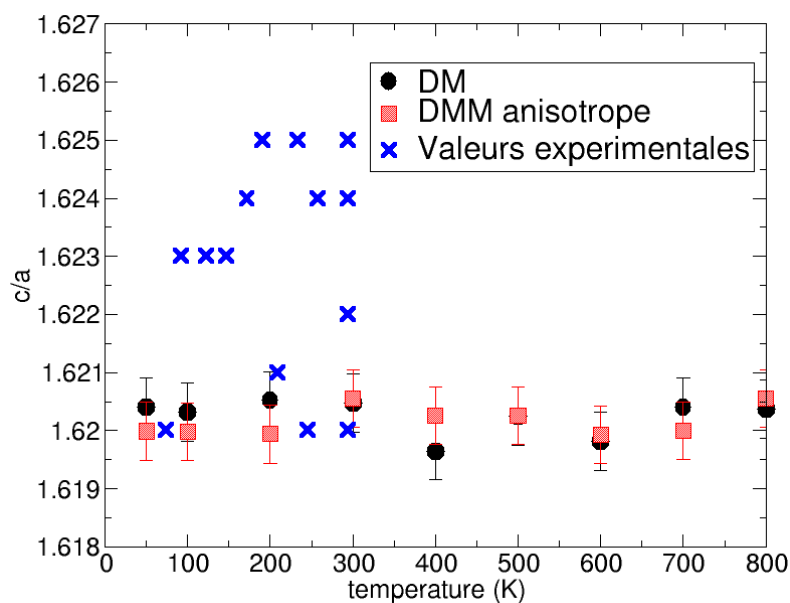


FIGURE 5.10 – Paramètre de maille c/a du Hcp-Co en fonction de la température pour un système de 10^3 atomes. Les conditions sont similaires à la figure (5.8). Les valeurs expérimentales sont issues d'une multitude de mesures toutes reportées dans la référence [75].

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

magnétisme influe significativement sur la stabilisation du réseau. En effet, le magnétisme du cobalt a pour effet de comprimer sa maille hexagonal puisque la partie magnétique de l'Hamiltonien a pour effet de conduire à une force dont le signe est négatif. Les simulations de DMM avec et sans anisotropie montrent que l'interaction qui agit le plus sur le réseau est l'échange magnétique. Ceci est sans doute dû à sa plus forte amplitude. L'anisotropie est en effet si faible qu'elle n'engendre pas de forces significatives.

La figure (5.10) montre l'évolution du rapport c/a en fonction de la température. Ce dernier peut être considéré constant sur toute la gamme de température et ne semble pas subir l'influence du magnétisme.

La comparaison entre les simulations et les expériences est délicate pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il existe très peu de valeurs expérimentales et celles sur le c/a ne montrent pas un consensus. Pour ces trois constantes de réseau, on peut considérer que l'on obtient un accord satisfaisant. Néanmoins, on ne peut pas conclure que l'ajout du magnétisme a permis de rapprocher le modèle de l'expérience. La principale raison à cela est l'utilisation d'un potentiel EAM ajusté sur des valeurs expérimentales qui incluent de fait le comportement magnétique du matériau. Ainsi, comme le montre ces trois figures, l'accord des constantes du réseau est déjà satisfaisant en DM, puisque le potentiel mécanique pur est ajusté pour les restituer. L'utilisation d'un potentiel EAM de type Dudarev *et al*[185, 68, 63] ajusté sur du cobalt avec des spins colinéaires permettrait sans doute d'améliorer cet effet et d'éviter une sorte de double comptage du magnétisme lors de l'ajout d'un traitement du magnétisme non-colinéaire.

5.9.2 Effet du réseau sur la courbe d'aimantation.

Nous avons montré dans le chapitre (4) que la température de curie du cobalt était relativement bien décrite par une dynamique de spin atomique en ajustant la fonction d'échange sur des calculs *ab initio*. La valeur expérimentale de 1388K a bien été reproduite par le calcul. Dans le cas d'une DMM sur le cobalt, les positions changent en fonction de la température et le matériau subit une transition de phase martensitique Hcp vers Fcc aux alentours de 695K. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de telles modifications sur une propriété magnétique du cobalt comme l'évolution de l'aimantation en fonction de la température.

Nous avons comparé deux simulations au cours desquelles nous avons suivi la

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

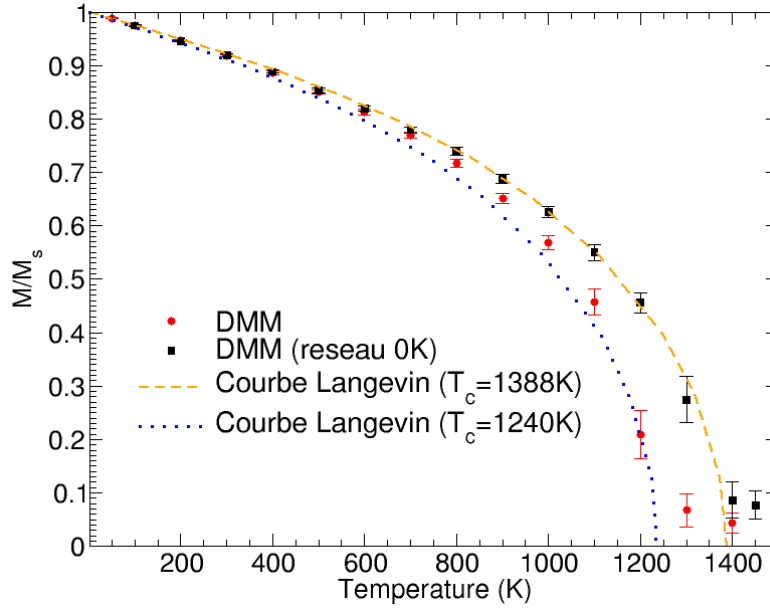


FIGURE 5.11 – Norme réduite de l'aimantation totale en fonction de la température pour un système de 10^3 atomes. Les conditions sont similaires à la figure (5.8). Dans les deux cas, la pression est maintenue nulle par un thermostat de Berendsen. La température a été contrôlée soit par une unique approche de Langevin sur le système a spins (ronds rouges) et soit par deux dynamiques de Langevin pour gelé le réseau (carrés noirs). Les forces magnétiques n'ont d'ailleurs pas été prise en compte pour ce calcul de DMM à 0K. Les deux courbes en pointillés sont issues d'une courbe de Langevin [128].

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

norme de l'aimantation moyenne pour une collection de 10^3 atomes. Dans les deux cas, le matériau est chauffé très rapidement vers sa température d'équilibre. La première est une DMM à pression nulle où la température est contrôlée à partir du sous-réseau de spins à l'aide d'une approche stochastique de Langevin. A l'équilibre, la température du réseau est égale à la température canonique et les atomes possèdent une énergie cinétique proportionnelle à cette température. Dans la deuxième, nous avons cherché à reproduire l'équivalent d'un calcul de dynamique de spin atomique. Pour cela, nous avons gelé le réseau en le forçant à se stabiliser à une température nulle à travers une autre approche de Langevin sur l'impulsion. De cette manière, la structure Hcp du cobalt est conservée pour toutes les températures explorées et équivaut quasiment à une DSA à réseau fixe. Pour ces simulations, le potentiel magnétique était constitué d'un échange magnétique ($\epsilon = 51.31\text{meV}$, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856\text{\AA}$) et d'une anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire permettant de retrouver les 4 coefficients de magnétostriction (voir formule 4.6).

La figure (5.11) met en évidence deux phases distinctes. Pour des températures inférieures à 700K, c'est à dire dans la phase cristalline Hcp du Co, les simulations à un réseau mobile et celles à réseau fixe, donnent des aimantations moyennes indiscernables. En revanche pour des températures supérieures, la dilatation thermique engendre une modification de l'échange magnétique moyen. Si le réseau se dilate, la constante d'échange diminue proportionnellement à dJ/dr et la T_c du matériau se trouve être inférieure à celle d'un calcul de DSA. Pour la DMM, la T_c est estimée à 1240K contre 1388K expérimentalement et en DSA. L'écart n'est donc pas négligeable et montre qu'une simulation détaillée à haute température d'un matériau ferromagnétique comme le Co doit tenir compte du couplage magnéto-élastique. Les courbes bleues et oranges de la figure (5.11) montrent que l'on ne suit pas exactement une dynamique de Langevin avec la DMM. L'aimantation moyenne suit l'équation de Langevin, paramétrée avec une T_c de 1388K, jusqu'à 700K puis décroît plus vite. Elle reste cependant au-dessus de cette même loi de Langevin paramétrée avec une T_c de 1240K. La courbe de Langevin présuppose bien évidemment que le réseau est gelé.

Il est difficile de savoir si c'est le potentiel qui favorise une dilatation thermique trop importante où si c'est la valeur de l'échange magnétique qui est sous-estimée. D'autres modélisations pourraient mettre en évidence la cristallisation de la phase Fcc et ainsi permettre de comparer avec les valeurs du paramètre de maille "a" obtenues sur le Fcc-Co[75]. En effet, bien que le potentiel mécanique prévoit une

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

transition de phase martensitique de la phase Hcp vers Fcc vers 900K[190], la vitesse de trempe imposée ici est sans doute trop grande pour pouvoir la restituer complètement.

5.9.3 Anisotropie magnétique en température.

La restitution de l'anisotropie magnétique du cobalt en volume était l'un des objectifs de cette thèse. Nous avons montré qu'un modèle de paires pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire permettait de restituer l'anisotropie volumique du Hcp-Co ainsi que les 4 constantes de magnétostriction à 300K (voir section (4)). Cet ajustement a été réalisé dans le cadre de calculs statiques. Nous proposons de tester la

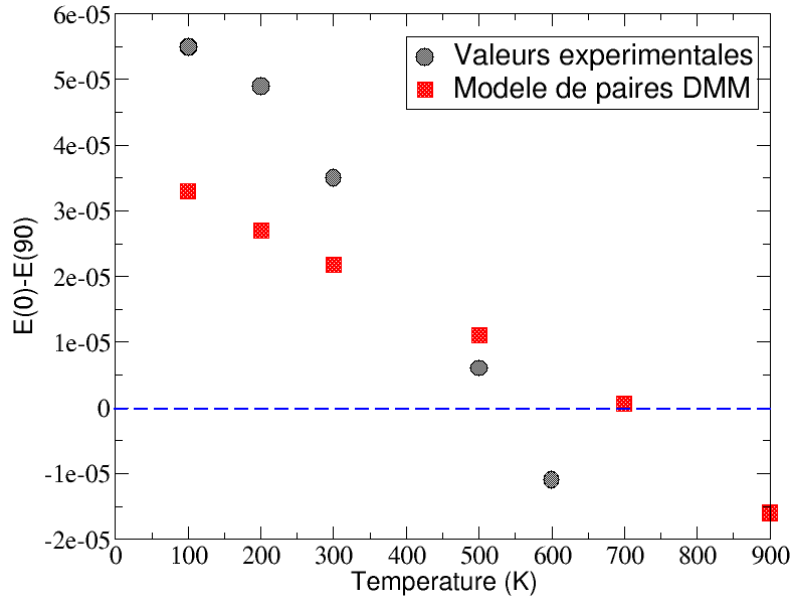


FIGURE 5.12 – Valeurs de l'anisotropie en fonction de la température pour un système de 10^3 spins. Elles ont été obtenues à partir de simulation de DMM à pression nulle et à température fixe (carrés rouges) et ont été comparées aux valeurs expérimentales extraites de la référence [75] (ronds noirs). $E(0)$ désigne l'énergie pour une aimantation dirigée suivant l'axe c du Hcp-Co et $E(90)$ pour une direction d'aimantation perpendiculaire. Les simulations ont été réalisées sous champ magnétique de 1 Tesla afin de fixer l'aimantation suivant ces deux directions.

dynamique d'un tel modèle pour obtenir le comportement de l'anisotropie en fonction de la température et ainsi vérifier le caractère transférable de notre paramétrisation. Pour cela, nous avons réalisé des simulations de DMM avec le potentiel EAM du Co,

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

l'échange magnétique ($\epsilon = 51.31\text{meV}$, $\delta = 0.003496$ et $\sigma = 1.48856\text{\AA}$) et l'anisotropie magnétique (4.6).

Expérimentalement l'anisotropie est mesurée en faisant une différence d'énergie entre un état facile et un état difficile d'aimantation. Pour cela, les expériences sont faites sous champ afin de maintenir l'un des deux états. Nous avons reproduit ces deux configurations pour différentes températures et ainsi analysé le comportement de l'anisotropie. Pour cela, nous avons imposé un champ magnétique externe (Zeeman) de 1 Tesla dans la direction voulue de l'aimantation. Le processus stochastique visant à contrôler la température distribue ainsi l'aimantation autour de cet axe. L'énergie du système est pour la même raison distribuée autour d'une valeur moyenne qu'il est facile d'extraire à partir d'un échantillonnage et par ajustement avec une gaussienne. L'énergie magnétique du système est donc la différence entre deux de ces valeurs moyennes correspondantes à deux directions d'aimantation $\theta = 0$ et $\theta = 90$. θ est l'angle que fait l'aimantation avec l'axe c du cobalt.

Les résultats de la figure (5.12) montrent que l'accord des simulations avec l'expérience est satisfaisant pour un tel modèle effectif. Sur toute la gamme de températures considérées, l'ordre de grandeur ainsi que le signe sont respectés. La transition de retournement de spins est bien reproduite. La température à laquelle se produit cette transition de spins est cependant sur-estimée de près de 100K[193]. Il est important de préciser que ces résultats ont été obtenus après un unique ajustement de l'anisotropie sur des valeurs expérimentales à 300K et pour une assemblée de spins colinéaires. Pour ces dynamiques de DMM où le spins ne sont pas colinéaires, le réseau est contrôlé à partir du potentiel effectif (mécanique et magnétique) faisant ainsi varier les paramètres de mailles en fonction de la température. La moindre imprécision dans ce dernier conduit à une erreur systématique sur l'anisotropie. Il a été montré que le potentiel mécanique sur-estimait la transition martensitique Hcp vers Fcc de près de 200K[190]. Ceci pourrait expliquer cet écart.

Dans tous les cas, ces résultats sur le comportement de l'anisotropie en fonction de la température sont satisfaisants. Étant la signature du couplage magnéto-élastique, ils montrent la validité d'une approche DMM pour des modélisations en température de matériaux magnétiques comme le cobalt. Même si nous avons montré les limites de ce modèle d'anisotropie de paires (section (4)), le comportement effectif global obtenu avec celui-ci ouvre de réelles opportunités pour la simulation du comportement magnéto-élastique des matériaux.

BILAN

- La dynamique moléculaire magnétique consiste à coupler une dynamique moléculaire à une dynamique de spin atomique. Chaque atome possède désormais 3 variables dynamiques qui sont position (\vec{r}), impulsion (\vec{p}) et spin (\vec{s}).
- L’Hamiltonien du système est constitué d’un terme cinétique, d’un terme potentiel mécanique EAM dédié aux Co et d’un potentiel magnétique sous forme d’un modèle anisotrope de paires .
- Les 9N équations du mouvement satisfont la conservation de l’énergie, de la norme de chacun des spins et du moment total orbital ($\vec{J}=\vec{L} + \vec{S}$).
- Un algorithme de décomposition (P,S,R,S,P) a été sélectionné pour sa précision, sa rapidité, son caractère irréversible et enfin sa préservation du volume de l’espace des phases.
- Concernant la mise en œuvre numérique de la DMM, nous avons fait le choix d’implémenter une dynamique de spin atomique dans un code du domaine public de dynamique moléculaire existant (LAMMPS).
- L’ouverture à un système canonique s’est faite à partir d’une approche stochastique. En faisant porter la fluctuation et la dissipation uniquement sur le sous-système mécanique, nous avons montré que l’amplitude de l’amortissement magnétique d’une telle approche est inférieure aux observations expérimentales. De cette façon, la fluctuation et la dissipation doivent être appliquées sur le système magnétique afin de modéliser de manière effective les interactions électron-électron qui pilotent l’amortissement des métaux ferromagnétiques comme le Co.
- La pression est contrôlée à partir de la méthode de Berendsen qui ajuste directement la position des atomes et le volume pour atteindre la pression canonique.
- Nous avons montré que le couplage magnéto-élastique n’est pas négligeable pour l’obtention des propriétés mécaniques et magnétiques du Co.
- À travers le couplage avec le réseau, le modèle d’anisotropie de paires étendu permet de reproduire la transition de retournement de spin.

5.9. COMPORTEMENT MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DU COBALT MASSIF EN TEMPÉRATURE.

Chapitre 6

Etude du superparamagnetisme de nanoplots de Cobalt.

On constate que la capacité des disques durs, double tous les deux ans. Cette loi empirique rencontre néanmoins des réalités matérielles qui peuvent la mettre en défaut, telle que la limite superparamagnétique[153]. De nouveaux matériaux possédant une anisotropie magnétique importante ont été développés à partir de nanoparticules magnétiques afin d'augmenter la capacité des disques durs. Leur stabilité à température ambiante est cependant très affectée par la diminution des tailles de ces nanoparticules à cause du phénomène de superparamagnétisme[207]. Les prochains développements dans ce domaine du stockage de l'information reposent donc sur une bonne analyse du comportement magnétique des nanoparticules présentant des retournements rapides d'aimantation en fonction de leurs tailles et de la température.

6.1 Rappel sur le superparamagnétisme et la théorie de Néel-Brown

En 1949, Néel[207] montre que les très petites particules magnétiques pouvaient présenter un état magnétique particulier. Celui-ci, qui sera appelé plus tard le superparamagnétisme [208], peut se décrire simplement. Dans une particule magnétique de très petite taille (inférieure à 150 Å pour le Fer), tous les spins sont alignés selon une des deux directions de facile aimantation. Cette axe de facile aimantation correspond à l'axe dans laquelle l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline est minimisée. On parle alors de particules monodomaines[147] qui présente deux directions

6.1. RAPPEL SUR LE SUPERPARAMAGNÉTISME ET LA THÉORIE DE NÉEL-BROWN

de facile aimantation le long de cet axe. Pour passer de l'une de ces directions à l'autre, une énergie doit être fournie. On la nomme énergie de barrière E_a . Lorsque la taille des nanoparticules est très faible, cette énergie de barrière peut être de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique ($k_B T$). Dans ce cas, la probabilité de passer d'une direction d'aimantation à l'autre n'est plus nulle. Après une certaine période τ , l'aimantation pivote de 180 degrés. Le phénomène est dit superparamagnétique car lorsque le temps de mesure est très supérieur à τ , la valeur moyenne de cette succession d'états ferromagnétiques opposés est nulle comme dans le cas d'un matériau paramagnétique.

Dans le domaine du stockage de l'information, ces retournements d'aimantation sont synonymes de pertes d'information puisque l'état magnétique n'est pas constant au cours du temps. L'enjeu consiste donc à réaliser des nanoparticules de plus en plus petites pour augmenter la capacité et diminuer l'encombrement des disques. Leur anisotropie doit également être suffisamment importante, pour garantir un temps de retournement τ de quelques dizaines d'années, correspondant à la durée de vie du disque.

Dans un système de dynamique de spin classique, le superparamagnétisme est généralement décrit à partir du modèle de Néel-Brown[207, 209] dans lequel on postule que l'aimantation est uniforme (monodomaine) et que l'anisotropie est uniaxe ($E_k = E_a \sin \theta$). Ainsi, on peut définir un unique temps de relaxation τ au terme duquel les spins de la nanoparticules effectuent une rotation cohérente¹. Dans la limite des faibles températures, le temps de relaxation entre deux retournements d'aimantation est une fonction de la température et de son énergie de barrière. Dans le modèle de Néel-Brown, cette énergie d'activation est directement proportionnelle à l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) du composé. Ainsi,

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

où $\nu_0 \sim \text{GHz}$ est reliée à la précession de Larmor. Lorsque $E_a \ll k_B T$, ν_0 est approximé par une constante [210].

1. Des spins sont dits en rotation cohérente lorsque tous effectuent la même rotation au même instant. On peut parler de mouvement d'ensemble.

6.2 Les nanoplots de Cobalt

Jusqu'à maintenant, la plupart des études expérimentales concernaient des échantillons constitués de milliards de particules que l'on supposait toutes identiques. Les propriétés d'une seule nanoparticule n'étaient accessibles qu'à travers des fonctions de distributions. La comparaison directe sur une unique particule du modèle macrospin avec les expériences, est de fait très récente[211, 212].

La DSA a été récemment préférée aux études micromagnétiques pour explorer les effets de températures finies, sur les modes d'états excités et donc sur les renversement thermiques de l'aimantation[210, 56]. Des mesures Kerr magnéto-optique de bicouches de nanoplots de Co, ont été comparées à des modèles basés sur la théorie de la réponse linéaire[56] pour obtenir l'énergie d'activation comme une fonction de la taille du plot. Pour cela, Rohart *et al* ont utilisé un Hamiltonien d'Heisenberg paramétré à 29meV/liaison aux premiers voisins ainsi qu'une anisotropie uniaxe constante pour tous les atomes. Ils ont ainsi montré que l'énergie d'activation ne croît pas linéairement avec la MAE. Le nombre d'atomes pour laquelle le modèle macrospin échoue, ne correspond pas entre les calculs et l'expérience. Les auteurs ont supposé que cette différence pouvait provenir du fait, que les simulations ont été faites sur une monocouche de Co et non sur une bicouche, comme dans les expériences (voir figure (6.1)). On se propose de vérifier cette hypothèse à l'aide de calculs de DSA

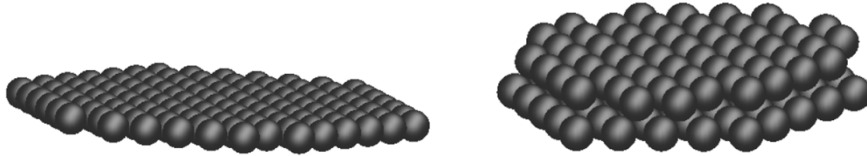


FIGURE 6.1 – Géométrie des nanoplots simulés : monocouche à droite et bicouche à gauche. Le nanoplote est situé dans le plan xOy . L'axe c du Hcp-Co est suivant z donc suivant la normale à la surface.

sur des bicouches dans les mêmes conditions que la Réf.[56]. L'anisotropie uniaxe est ensuite remplacée par un modèle de paire de l'anisotropie pour tenter de reproduire la distribution non-homogène d'aimantation dans le nanoplote. A l'échelle atomique, la température agit à la fois sur le spin mais également sur la position et la structure des atomes. Étant donné que les vibrations du réseau sont totalement négligées dans une DSA, on a réalisé ces mêmes calculs avec une DMM afin de quantifier

l'impact du mouvement thermique du réseau sur le processus de retournement de l'aimantation.

6.3 Simulations de DSA et DMM.

Le système classique constitué de N particules magnétiques de masse m est décrit par l'Hamiltonien :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^N V(r_{ij}, \rho) - \sum_{i<j}^N J(r_{ij}) (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - 1) \\
 & - \sum_{i<j}^N K(r_{ij}) \left[(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_i) (\hat{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j) - \frac{1}{3} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right] \\
 & - K_u \sum_{i=1}^N (s_i^z)^2
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

où \vec{r}_i , $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ et \vec{s}_i sont respectivement la position, l'impulsion et le spin de la particule (i). Les deux premiers termes de l'équation (6.2) ne sont présents que dans le cas d'une DMM puisqu'ils sont dédiés à l'évolution des positions des atomes. $V(r_{ij}, \rho)$ est le potentiel interatomique sans spin et dépendant de la densité ρ . Dans le cas des nanoplots de Co, nous avons utilisé le potentiel du Hcp-cobalt qui est décrit dans la section (5.3.1). Pour simplifier, le potentiel magnétique des nanoplots a été considéré qu'aux premiers voisins. L'échange magnétique a été paramétré à $J_{ij}=29\text{meV/liaison}$ pour toutes les simulations. Les deux derniers termes de l'Hamiltonien concernent respectivement l'anisotropie pseudo-dipolaire et l'anisotropie uniaxe. Les équations du mouvement sont données par la formule (3.2) pour l'DSA et par la formule (5.33) pour la DMM. Le paramètre d'amortissement a été fixé à $\alpha = 0.1$.

6.3.1 DSA : Modèle d'anisotropie uniaxe.

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire les calculs de Rohart *et al*[56] pour une monocouche de Co avec une anisotropie uniaxe de 0.2meV/atome . Pour cela, on a fixé $V(r_{ij}, \rho) = 0.0$, $\vec{p}_i = \vec{0}$, $K(r_{ij}) = 0.0$ et $K_u=0.2$. L'axe d'anisotropie étant suivant z , l'aimantation du nanoplot est en perpétuel retournement selon cette direction. L'énergie d'activation est extraite à partir du suivi temporel

6.3. SIMULATIONS DE DSA ET DMM.

de l'aimantation (voir figure (6.2)).

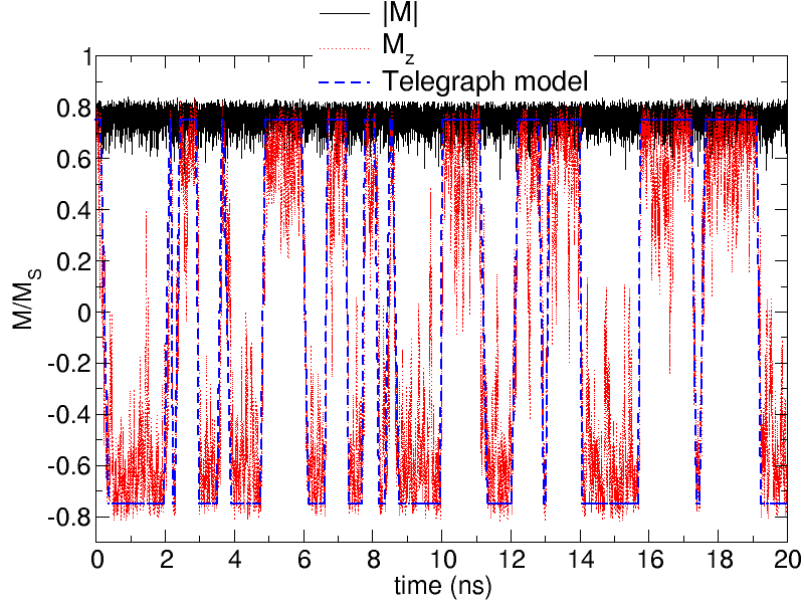


FIGURE 6.2 – Dépendance en temps de l'aimantation pour 871 atomes à 300K. Il s'agit d'un système magnétique soumis à un échange magnétique de 29mev/liaison et avec une anisotropie uniaxe (0.2mev/atome). La courbe en pointillés rouge représente la composante moyenne de l'aimantation dans la direction z. La courbe noire est la norme de l'aimantation et celle en pointillés bleue désigne l'approximation des retournements superparamagnétiques de l'aimantation par le modèle du télégraphe.

En effet, le modèle du télégraphe[213] reproduit relativement bien les fluctuations magnétiques de l'aimantation et permet d'extraire la fréquence à laquelle les retournements se produisent. Il est cependant nécessaire d'obtenir un grand nombre de retournements pendant la durée de la simulation, afin d'obtenir une estimation de cette fréquence représentative. La durée de simulation peut donc s'étendre à plusieurs dizaines de nanosecondes en fonction de la température imposée. Pour chaque taille de nanoplots, la fréquence moyenne de retournement est calculée pour plusieurs températures. L'énergie d'activation est obtenue par un ajustement linéaire du logarithme de la fréquence de retournement, en fonction de la température (voir formule (6.1)). Le coefficient directeur de la droite est directement l'énergie d'activation E_a (figure 6.3). Nous avons étudié des nanoplots monocouches et bicouches de tailles allant jusqu'à 1421 atomes. La figure (6.4) montre que le nombre de couches n'a pas d'influence sur l'énergie d'activation du système. En dessous de 150 atomes, les simulations sont en accord avec le modèle macrospin de Néel-Brown. Ceci si-

6.3. SIMULATIONS DE DSA ET DMM.

gnifie que les atomes sont en rotation cohérente et que pour des tailles supérieures on pourrait avoir des régimes de parois lors du retournement. Ce comportement a d'ailleurs été retrouvé sur les fils monoatomique de Co (voir notre papier référencé dans l'appendice F) et sur les nanoparticules de FePt[210].

Malgré la géométrie bicouche strictement identique aux mesures expérimentales, les calculs de DSA aboutissent à une sous-estimation de la taille du nanoplots à partir de laquelle le système dévie du modèle macrospin. Le modèle uniaxe a le défaut d'être uniforme dans le nanoplots, ce qui explique pourquoi l'énergie d'activation pour une monocouche et une bicouche est semblable (figure 6.3). Nous proposons d'utiliser le modèle de paire d'anisotropie de Néel qui est en théorie capable de restituer une anisotropie non-uniforme dans le nanoplots, à cause aux effets de surface.

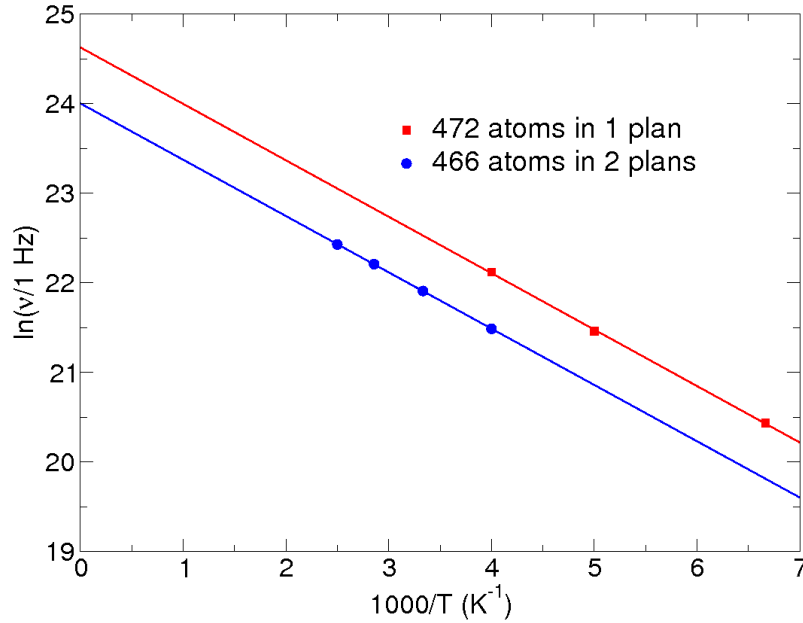


FIGURE 6.3 – Logarithme de la fréquence de retournements de l'aimantation en fonction de l'inverse de la température pour deux nanoplots de Co différents : un de 466 atomes en bicouche (points bleus) et un de 472 atomes en monocouche (points rouge). Les droites affines sont obtenues par régression linéaire.

6.3.2 DSA : Modèle d'anisotropie de paires.

Nous avons réalisé les mêmes calculs que précédemment mais en substituant l'anisotropie uniaxe par un modèle de paires de l'anisotropie de type Néel. Pour

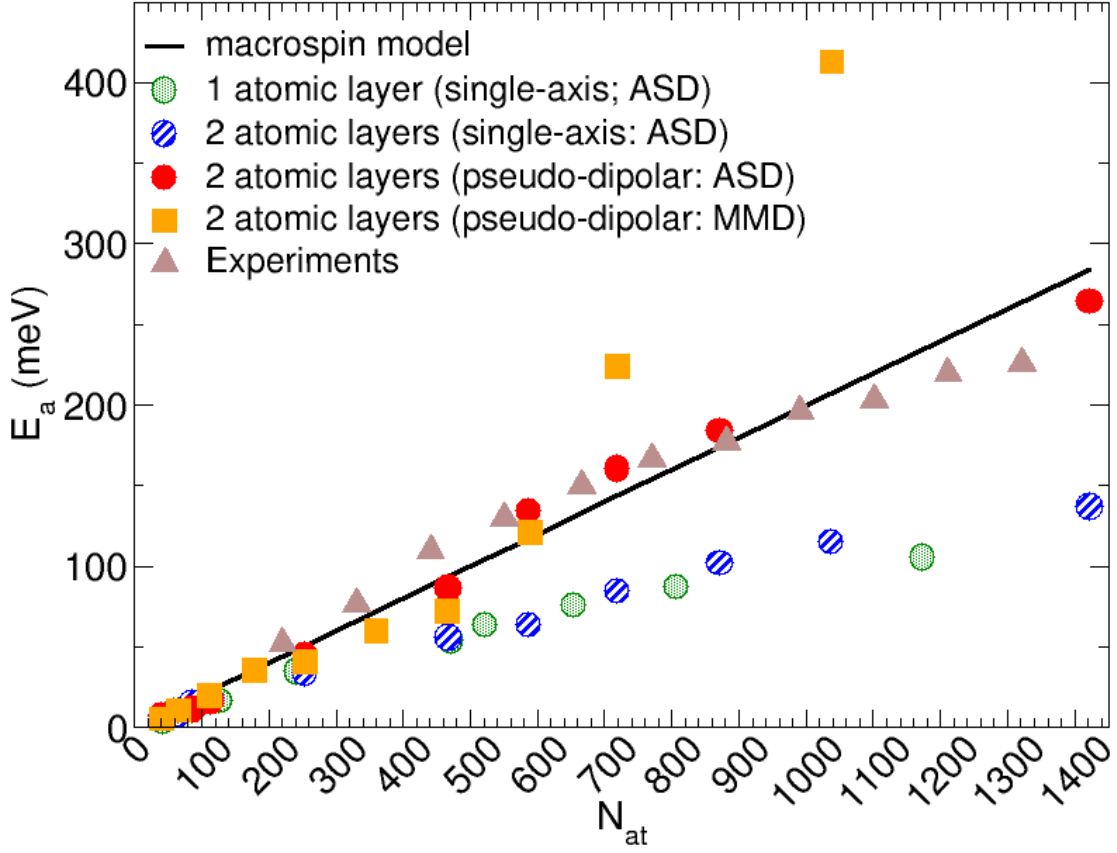


FIGURE 6.4 – Energie d’activation (E_a) en fonction de la taille du nanoplots (nombre d’atomes N_{at}). Le modèle macrospin est représenté par la courbe noire. Des simulations de DSA ont été réalisées à partir d’une anisotropie uniaxe pour une monocouche de Hcp-Co (ronds verts) et pour une bicouche (ronds bleus). Les points rouges sont issus de ce même calcul sur la bicouche mais avec une anisotropie pseudo-dipolaire. Les points oranges se différencient de ces derniers par la mise en mouvement du réseau à travers une simulation de DMM et une anisotropie pseudo-dipolaire. Les valeurs expérimentales sont représentées par les triangles marrons.

cela, on a fixé :

$$\left\{ \begin{array}{l} V(r_{ij}, \rho) = 0.0 \\ \vec{p}_i = \vec{0} \\ K_u = 0.0 \\ K(r_{ij}) = -4\epsilon \left(-\frac{r_{ij}^2}{\sigma^2} + \delta \frac{r_{ij}^4}{\sigma^4} \right) e^{-\frac{r_{ij}^2}{\sigma^2}} \Theta(R_c - r_{ij}) \\ \sigma = 2.13731 \text{\AA} \\ \delta = 0.864159 \\ R_c = 2.60 \text{\AA} \end{array} \right.$$

6.3. SIMULATIONS DE DSA ET DMM.

La fonction d'anisotropie $K(r_{ij})$ est issue de calculs *ab initio* sur le fil de Co (section (4.2.4)) et le paramètre ϵ a été ajusté pour restituer une anisotropie magnétique effective de 0.2meV/atome avec un axe facile d'aimantation suivant z. La figure (6.4) montre que jusqu'à 150 atomes les deux modèles d'anisotropies s'accordent et suivent le modèle macrospin. Le modèle pseudo-dipolaire est néanmoins plus proche de la situation expérimentale, prouvant ainsi que l'anisotropie ne peut pas être considérée uniforme au sein du nanoplot.

6.3.3 Modèle de Brown étendu.

Nous avons montré que l'aimantation et l'anisotropie étaient des fonctions décroissantes de la température. Le modèle de dynamique de retournement d'aimantation de Brown[209] ne tient pas compte initialement de ces variations. Le temps de relaxation τ de retournement peut donc s'écrire :

$$\tau = \frac{(1 + \alpha^2)m(T)\hbar}{2\alpha K(T)} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{N K(T)}} \exp\left(\frac{N K(T)}{k_B T}\right), \quad (6.3)$$

où $m(T)$ est la norme de l'aimantation réduite et $K(T)$ est l'énergie d'anisotropie magnétique. Comme le montre la figure (6.5), l'introduction de la dépendance en température de ces deux grandeurs accorde parfaitement les deux théories et laisse supposer que l'aimantation est en rotation cohérente même pour des tailles supérieures à 150 atomes. En effet, lorsque la température augmente la prise en compte de $m(T)$ et $K(T)$ rabaisse la valeur du temps de relaxation à la valeur de ceux issus de calculs DSA.

6.3.4 DMM : Modèle d'anisotropie de paires.

On a démontré que le modèle pseudo-dipolaire de Néel conduisait naturellement à une magnétoélasticité. Il peut donc être intéressant de quantifier l'impact du réseau sur les propriétés en température du nanoplot. Expérimentalement, les nanoplots ont été déposés sur une surface d'or (Au(111)). N'ayant pas à disposition de potentiel interatomique Co-Au et pour éviter de simuler un nanoplot isolé dans le vide inter-sidéral, nous avons modélisé le nanoplot posé sur deux plans de Cobalt gelés. Les atomes de ce substrat étant fixes, ils permettent de s'assurer de la non rotation du nanoplot. Néanmoins, il serait préférable de modéliser le véritable substrat à travers

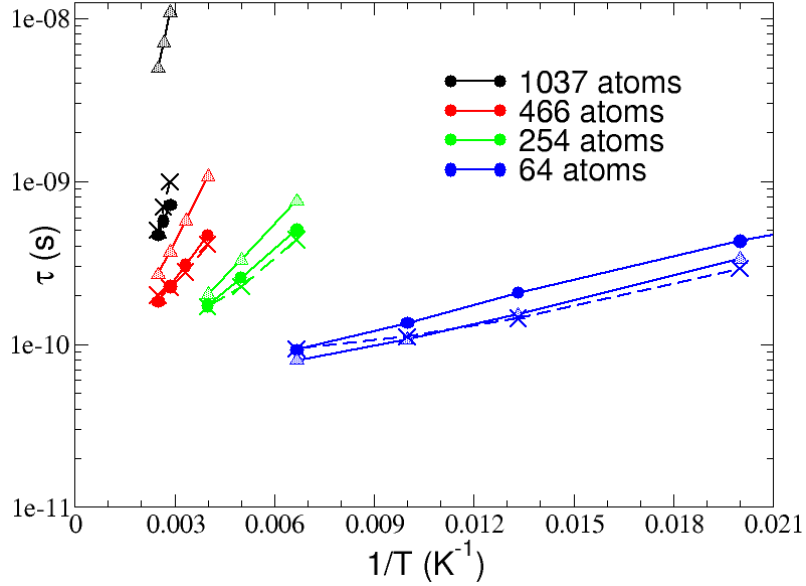


FIGURE 6.5 – Temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour 4 nanoplots de tailles différentes. Les ronds désignent les valeurs obtenues par calcul de DSA avec une anisotropie uniaxe. Les triangles représentent ceux obtenus à partir de la forme originelle de Brown[209] à aimantation et température constantes. Les croix désignent ceux obtenus à partir de cette même équation de Brown mais avec la correction des grandeurs aimantation et anisotropie en fonction de la température.

un potentiel mécanique Co-Au tel que nous l'avons fait pour simuler les fils de Co sur une marche de Pt (voir l'appendice F).

La figure (6.4) prouve que la dilatation thermique agit sur l'énergie d'activation du système. En effet, bien que pour de petites particules on observe la même rotation cohérente, E_a est anormalement plus importante pour de plus grandes particules. En effet, il paraît difficile d'obtenir une énergie d'activation supérieure au modèle macrospin étant donné que le rapport c/a a tendance à augmenter et donc à réduire l'anisotropie.

Il est important de préciser que l'obtention des deux E_a pour 740 atomes et 1066 atomes est délicate. L'extraction de E_a par le modèle seuillé du télégraphe est en effet rendue imprécise en raison des températures importantes qu'il est nécessaire d'appliquer pour autoriser un nombre suffisant de retournements durant la durée de simulation de DMM. Le fait que l'aimantation moyenne est de faible norme rend le comptage des retournements très dépendant de la valeur du seuil. Pour expliquer cette augmentation de E_a , on peut invoquer le fait que la pression n'est pas

6.3. SIMULATIONS DE DSA ET DMM.

contrôlée dans ces simulations et qu'elle pourrait être à l'origine d'une dérive anormale des paramètres de maille. Le substrat de deux plans d'atomes gelés de Cobalt peut également agir anormalement sur la dynamique de réseau. La paramétrisation de l'anisotropie est à compléter. L'unique modèle pseudo-dipolaire est, certes insuffisant pour restituer les constantes de magnétostriction (voir section (2)), mais il présente l'avantage d'être facilement paramétrable et comparable à un modèle uniaxe. Néanmoins, le raffinement du modèle d'anisotropie est une piste à suivre pour l'exploration du comportement superparamagnétique de nano-objets[56, 214].

BILAN

- L'anisotropie uniaxe ne peut pas reproduire seule le comportement expérimentale d'un nanoplots de Cobalt.
- Une distribution d'anisotropie comme celle introduite à partir du modèle pseudo-dipolaire de Néel s'est révélée plus adaptée avec un calcul de DSA.
- Une ré-interprétation des résultats de DSA avec une anisotropie uniaxe a permis de montrer que la courbe d'énergie d'activation calculée est très proche de celle obtenue par la formule de Brown en considérant les variations thermiques de l'aimantation et de l'anisotropie.
- Des simulations de DMM ont permis de montrer que le couplage magnéto-élastique n'est pas négligeable pour la modélisation de nanoplots de grandes tailles. L'augmentation anormale de la valeur de l'énergie d'activation impose une simulation plus fine du composé (substrat Au, anisotropie et contrôle de la pression)

Conclusion

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. » Albert Einstein

La simulation, c'est un peu des deux...

Cette étude s'inscrit dans le cadre de travaux de recherche menés sur la modélisation des propriétés magnétiques des matériaux. L'enjeu consistait à réunir dans un même modèle les propriétés mécaniques et les propriétés magnétiques qui sont connues pour être étroitement liées dans les matériaux des couches 3d. Maîtriser l'anisotropie magnétique dans les couches minces micrométriques à base cobalt est un enjeu technologique important. Disposer d'un outil permettant de décrire les phénomènes magnétiques associés aux synthèses physico-chimiques est donc essentiel. Le lien entre thermique et magnétisme est nécessaire afin de décrire aussi précisément que possible les transitions magnétiques observées dans certaines compositions à base cobalt.

Cette étude est également un pas dans la liaison entre un modèle atomique de la dynamique d'aimantation et une dynamique de réseau. Il était essentiel de mettre en œuvre numériquement ce modèle effectif et d'identifier les paramètres des potentiels mécaniques et magnétiques nécessaires à la restitution des principales propriétés du cobalt en température (température de Curie, anisotropie, constantes de magnétostriction, constantes élastiques, transition de retournement de spins et transition de phase).

La première étape a consisté à étudier le fonctionnement de la dynamique de spin atomique dans le but de la coupler à une dynamique moléculaire. Tout d'abord, nous nous sommes attardés sur la définition du spin atomique et sur son domaine de validité. En effet, on peut se demander comment établir un modèle de spin localisé pour modéliser un matériau où le magnétisme est connu pour être délocalisé. En réalité, pour définir classiquement un spin atomique, on considère qu'il est la résultante d'une collection de spins électroniques répartis dans un certain volume

CONCLUSION

dont la principale propriété est de contenir toujours le même nombre d'électrons. L'équation de précession des spins émerge d'une formulation quantique. L'intégration numérique de telles équations non-linéaires nécessite de sérieuses précautions. Les algorithmes les plus répandus d'intégration d'équations différentielles (les schémas prédicteurs-correcteurs, Euler, série de Taylor,...) contrôlent mal les erreurs d'intégration à temps long. Ces algorithmes ne préservent généralement pas le volume de l'espace des phases et ne sont pas réversibles en temps. Nous avons donc établi et testé un intégrateur géométrique basé sur la décomposition de Suzuki-Trotter. Grâce à sa stabilité numérique et aux contraintes imposées par la physique des systèmes décrits, il s'est montré suffisamment modulable pour autoriser un couplage naturel avec une dynamique moléculaire.

Dans la seconde étape du travail, les efforts ont été focalisés sur l'étude des processus de relaxation et des processus thermiques d'un système à spins. L'équation de précession des spins est en effet souvent accompagnée d'un terme de dissipation interprété comme la résultante du couplage spin-orbite à travers la relaxation du réseau. Le paramètre d'amortissement α prend ainsi des valeurs différentes en fonction du matériau simulé et de sa géométrie. La dissipation est également indispensable pour le contrôle de la température. D'après le théorème de fluctuation-dissipation, la fluctuation thermique d'une grandeur est nécessairement accompagnée d'une dissipation. Pour s'équilibrer à température constante, le système à spins doit échanger à travers cet amortissement avec un bain thermique supposé infiniment grand. Pour ce contrôle de la température, nous avons commencé par mettre en œuvre l'approche stochastique utilisant le modèle de Langevin. Si celle-ci est remarquable par sa simplicité, elle se heurte néanmoins à certaines limites. La première a été décelée grâce à l'écriture d'une température microcanonique pour le système à spins. En effet, tel que nous le faisons en dynamique moléculaire avec l'énergie cinétique, nous sommes capables de suivre temporellement la température instantanée du composé et ainsi vérifier si la température microcanonique tend vers la température canonique de consigne. Nous avons ainsi montré que la température microcanonique surestime la température canonique pour toutes valeurs aussi petites soient elles du paramètre d'amortissement. On peut expliquer cela par le fait que l'on brise l'hypothèse fondamentale du théorème de fluctuation-dissipation, qui suppose que l'on est à l'équilibre entre deux pas de temps. Nous avons également montré que pour de grands α , c'est à dire en régime sur-amorti, bien que la température micro-canonique ne soit pas en accord avec la température canonique, l'état magnétique du composé est repré-

CONCLUSION

sentatif de cette température instantanée (i.e. l'état magnétique est sur la courbe de Curie). La seconde concerne l'hypothèse du temps de relaxation thermique inférieur au pas d'intégration dû à l'emploi d'un bruit blanc. Ceci nous a conduit à écrire une dynamique de spin à bruit coloré et plus généralement à imaginer une équation déterministe du contrôle de la température dans un système magnétique. A l'aide d'une variable dynamique supplémentaire, nous avons montré la faisabilité d'une telle méthode. Pour la première fois dans un système magnétique, l'approche déterministe a été comparée à une approche stochastique. Bien qu'elle souffre encore de problèmes d'ergodicité, on peut supposer que cette méthode est vouée à un bel avenir dans le domaine de l'étude des processus d'aimantation ultra-rapide.

La troisième étape a visé à paramétrer un potentiel magnéto-mécanique dédié au cobalt dans l'objectif d'un couplage avec la dynamique moléculaire magnétique. Bien que l'approche en perturbation, issue d'un Hamiltonien quantique, nous spécifie précisément les principales interactions nécessaires à la restitution des propriétés du composé, nous avons fait le choix d'en éliminer quelques unes afin de limiter le nombre d'interactions à paramétrer. Étant la plus intense, l'Hamiltonien du composé est constitué d'abord de l'interaction isotrope d'échange magnétique. La liaison avec le réseau est établie par une dépendance radiale de la fonction d'échange dont la paramétrisation est basée sur des calculs *ab initio*. En dynamique de spin atomique, la température de Curie obtenue jusqu'aux seconds voisins est d'ailleurs en accord avec l'expérience. La nouveauté de ce potentiel magnéto-mécanique est dans l'ajout de termes anisotropes. En effet l'anisotropie magnétique est connue pour être la manifestation du couplage spin-orbite et son effet est réellement mesuré lors de l'obtention, par exemple, des constantes magnétostrictives du matériau. Le modèle d'échange étant isotrope, il ne permet pas de restituer ces constantes, obtenues par une mesure d'elongation entre deux directions d'aimantation. Par conséquent, l'enjeu était de trouver un modèle d'anisotropie autorisant une dépendance directionnelle de l'énergie magnétique. Le modèle de paires est généralement le modèle le plus approprié pour ce type d'interactions. En rapport à l'approche de Néel, nous avons ainsi mis en place un modèle pseudo-dipolaire étendu pour les cristaux hexagonaux. Un développement de l'énergie magnétoélastique jusqu'à la 6ème couche de voisins nous a permis de montrer ses limites et son incapacité à reproduire les quatre constantes de magnétostriction du Hcp-Co. En raison de la forte symétrie des deux premières couches de voisins du cobalt hexagonal, nous avons augmenté ce modèle avec la prise en compte d'un terme pseudo-quadrupolaire. L'ajustement

CONCLUSION

de la valeur de l'anisotropie en volume, en surface et des quatre constantes de magnétostriction a ainsi été rendu possible. Néanmoins, le comportement angulaire de l'énergie magnétique n'est pas totalement reproduit par cet ajustement puisque la forte amplitude du terme pseudo-quadrupolaire favorise un comportement en \sin^4 de l'angle de l'aimantation avec l'axe c .

Ces trois premières étapes m'ont conduit à l'écriture d'un code de dynamique de spin atomique qui a été mis au service de ces études. A ce stade, tous les éléments étaient réunis pour le couplage avec une dynamique moléculaire.

La dernière partie de cette étude a donc été consacrée à la dynamique moléculaire magnétique. Certains groupes avaient déjà établi qu'il était possible de profiter des temps de relaxation similaires de la dynamique moléculaire et de la dynamique de spin atomique pour les réunir au sein d'une unique formulation. Ce couplage avait même été mis en œuvre pour simuler des alliages de fer à l'aide d'un modèle isotrope d'Heisenberg où la constante d'échange était une fonction radiale de la distance entre les atomes. Sachant qu'il n'existait pas de code en domaine public proposant ce couplage, l'un des principaux objectifs de cette thèse était l'écriture d'un code numérique le réalisant. Pour cela, nous avons travaillé sur l'optimisation des algorithmes et sur la conservation des invariants tel que la norme de chacun des spins, l'énergie et le moment total ($\vec{J} + \vec{S}$). Pour des raisons de simplicité, la température a été introduite à partir d'une méthode de Langevin et la pression à partir d'un thermostat de Berendsen. Le potentiel magnétoélastique a été imposé comme la somme d'un potentiel interatomique de type EAM et de plusieurs contributions magnétiques (échange, anisotropie, zeeman). La nouveauté de notre modèle réside dans la paramétrisation de l'anisotropie. Notre motivation était la restitution des constantes magnétostrictives du Hcp-Co que nous considérons comme être les grandeurs essentielles pour un tel modèle magnéto-élastique. Les principaux résultats obtenus sont :

- Les paramètres de mailles d'équilibre à pression nulle sont modifiés par la prise en compte de l'échange magnétique et sont globalement en accord avec l'expérience.
- La température de Curie du matériau est affectée par la dilatation thermique et se révèle être plus faible qu'en dynamique de spin atomique.
- L'utilisation du modèle étendu d'anisotropie pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire a permis de restituer à la fois les valeurs d'anisotropie en fonction de la température avec sa transition de retournement de spin et les quatre constantes

CONCLUSION

de magnétostriction en fonction de la température.

- En contrôlant la température uniquement sur le réseau et avec un paramètre d’amortissement magnétique rigoureusement nul, nous avons constaté que la dynamique d’aimantation était équivalente à une dynamique amortie, prouvant ainsi que l’amortissement peut être relié à une relaxation thermique. Néanmoins, le paramètre d’amortissement équivalent est très faible confirmant que pour les matériaux 3d, l’amortissement est majoritairement piloté par d’autres interactions (électrons-électrons notamment).
- Une dernière application sur les retournements super-paramagnétiques de nanoplots de Co a soulevé l’intérêt du modèle de Néel. Ce dernier a permis d’obtenir un meilleur accord avec les mesures expérimentales de l’énergie d’activation en fonction de la taille des nanoplots.

En résumé, cette étude a permis de mettre au point un couplage atomique magnéto-élastique capable de restituer la majorité des propriétés mécaniques et magnétiques du cobalt en température. Ces travaux laissent entrevoir de nombreuses perspectives dans de nombreux domaines de la physique comme par exemple, sans vouloir être exhaustif, l’étude des matériaux hypermagnétostrictifs, la dynamique ultra-rapide de l’aimantation, les matériaux ferromagnétiques sous contraintes ou encore l’étude des propriétés magnétiques des nano-objets gouvernés par des processus thermiques.

En ce qui concerne les développements numériques, il serait souhaitable de réaliser des efforts de parallélisme à la fois en dynamique de spin atomique et en dynamique moléculaire magnétique. La possibilité d’imposer plusieurs valeurs de moments magnétiques afin de modéliser des ferrimagnétiques, serait également une extension souhaitable. Un des enjeux serait de généraliser les contributions magnétiques. A ce stade, le modèle effectif est obtenu par ajustement sur des valeurs expérimentales mais pourrait à terme, être issu de calculs de premiers principes incluant très précisément le spin-orbite. A l’heure actuelle, le potentiel EAM utilisé a été ajusté sur des valeurs expérimentales et peut engendrer un double comptage du magnétisme avec l’ajout d’une dynamique de spin atomique. L’emploi d’un potentiel interatomique du type de ceux développés par Dudarev, dédié au cobalt, permettrait de clarifier la dépendance entre magnétisme et mécanisme puisque le potentiel mécanique serait à spins colinéaires et les contributions magnétiques auraient pour rôle de traiter la non-colinéarité des spins. De même, un tel potentiel pourrait permettre de prendre en compte les variations de la norme du vecteur moment magnétique

CONCLUSION

dues aux effets thermiques où de compression. Un autre enjeu viserait à intégrer une approche déterministe du contrôle de la température et de la pression au sein de la dynamique moléculaire magnétique afin de construire un réel ensemble canonique puis de faire varier le nombre de particules pour générer aussi une situation grand-canonique. Pour les simulations concernant les nanoplots, il serait intéressant d'intégrer le terme d'anisotropie pseudo-quadrupolaire afin de quantifier son impact sur l'évolution de l'énergie d'activation. En outre, on pourrait s'attacher à modéliser la dynamique magnétique de d'unique nano-objets de formes complexes, comme ceux synthétisés par quelques laboratoires français.

Annexes

Annexe A

De la décomposition de Wilcox à la décomposition de Suzuki-Trotter

La décomposition de Wilcox utilise l'expansion de Magnus[87] pour dériver la solution exacte de l'exponentielle d'une somme de N opérateurs. Wilcox [90] écrit :

$$e^{\tau(A+B)} = e^{\tau A} e^{\tau B} e^{\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (\text{A.1})$$

L'objectif est d'obtenir un algorithme en ordre de (τ^3) dont les arguments des exponentielles ne sont pas des commutateurs. Pour cela, on va diviser l'opérateur B en deux parties. De cette manière, on a :

$$e^{\tau(A+B)} = e^{\tau A} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (\text{A.2})$$

On commute ensuite les deux premières exponentielles en se limitant au termes d'ordre inférieur ou égal à τ^2 .

$$\begin{aligned} e^{\tau(A+B)} &= e^{\tau\left(\frac{B}{2} + A + \frac{1}{4}[A,B]\right)} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \\ &= e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\tau A} e^{\frac{\tau^2}{4}[A,B]} e^{-\frac{\tau^2}{4}[B,A]} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \\ &= e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\tau A} e^{\frac{\tau^2}{2}[A,B]} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Reste maintenant à commuter $e^{\frac{\tau^2}{2}[A,B]}e^{\frac{\tau B}{2}}$ en ne gardant que les termes d'ordre inférieur ou égal à τ^2 .

$$\begin{aligned} e^{\tau(A+B)} &= e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\tau A} e^{\frac{\tau^2}{2}[A,B] + \frac{\tau B}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \\ &= e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\tau A} e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\frac{\tau^2}{2}[A,B]} e^{-\frac{\tau^2}{2}[A,B]} + \mathcal{O}(\tau^3) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

D'où

$$e^{\tau(A+B)} = e^{\frac{\tau B}{2}} e^{\tau A} e^{\frac{\tau B}{2}} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (\text{A.5})$$

Il s'agit là de la décomposition de Suzuki-Trotter à la base des algorithmes de décomposition[215]. En effet, tout en garantissant une erreur en ordre de (τ^3) , l'exponentielle du départ a bien été divisée en trois autres exponentielles dont l'évaluation est connue puisque leur argument est une fonction de A ou B.

Annexe B

Approximation de Pade du cosinus et sinus

Cette annexe est dédiée à la simplification de l'avancée temporelle d'un spin de type :

$$e^{\hat{L}_{s_i}\tau} \vec{s}_i(t) = \frac{\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t))}{\omega_i^2} + \left(\vec{s}_i(t) - \frac{\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t))}{\omega_i^2} \right) \cos(|\vec{\omega}_i|\tau) + \left(\frac{\vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t)}{|\vec{\omega}_i|} \right) \sin(|\vec{\omega}_i|\tau) \quad (\text{B.1})$$

Dans le cadre de l'algorithme de Suzuki-Trotter, l'avancée temporelle ne pourra pas être plus précise qu'un ordre de τ^3 . Il est donc intéressant de profiter de ce degré d'approximation pour tenter de simplifier le sinus et le cosinus qui sont des fonctions relativement coûteuses numériquement. Pour un argument $|\vec{\omega}_i|\tau$ faible, l'approximation du Padé¹ reste la plus adaptée comparée à la série de Taylor. Pour le sinus et le cosinus cette approximation en ordre de τ^3 s'écrit :

$$\begin{cases} \cos(\tau) = \frac{1 - \frac{5}{12}\tau^2}{1 + \frac{5}{12}\tau^2} \\ \sin(\tau) = \frac{\tau}{1 + \frac{\tau^2}{6}} \end{cases}$$

Sachant qu'avec l'approximation de Padé, $\cos^2(x) + \sin^2(x) \neq 1$, la norme du spin ne sera pas conservée. Il est cependant possible de modifier cette forme afin de vérifier cette relation trigonométrique. Dullweber *et al*[216] ont montré que le

1. L'approximant du Padé est une méthode d'approximation d'une fonction analytique par une fonction rationnelle. En ce sens, elle est analogue à un développement limité qui approche la fonction selon les mêmes critères à l'aide d'un polynôme

cosinus et le sinus étaient raisonnablement approchés par les relations,

$$\begin{cases} \cos(\tau) = \frac{1 - \frac{\tau^2}{4}}{1 + \frac{\tau^2}{4}} + \mathcal{O}(\tau^3) \\ \sin(\tau) = \frac{\tau}{1 + \frac{\tau^2}{4}} + \mathcal{O}(\tau^3) \end{cases}$$

dont la propriété est de conserver la norme du spin. La figure (B.1) montre le développement autour de 0. Par conséquent en substituant (B.2) dans (B.1), l'avancée temporelle du spin s'écrit :

$$\vec{s}_i(t + \tau) = e^{\hat{L}_{s_i} \tau} \vec{s}_i(t) = \frac{\vec{s}_i(t) + \tau [\vec{\omega}_i \times \vec{s}_i(t)] + \frac{\tau^2}{2} [\vec{\omega}_i (\vec{\omega}_i \cdot \vec{s}_i(t)) - \frac{1}{2} (\vec{\omega}_i \cdot \vec{\omega}_i) \vec{s}_i(t)]}{1 + \left(\frac{\vec{\omega}_i \tau}{2}\right)^2} \quad (\text{B.2})$$

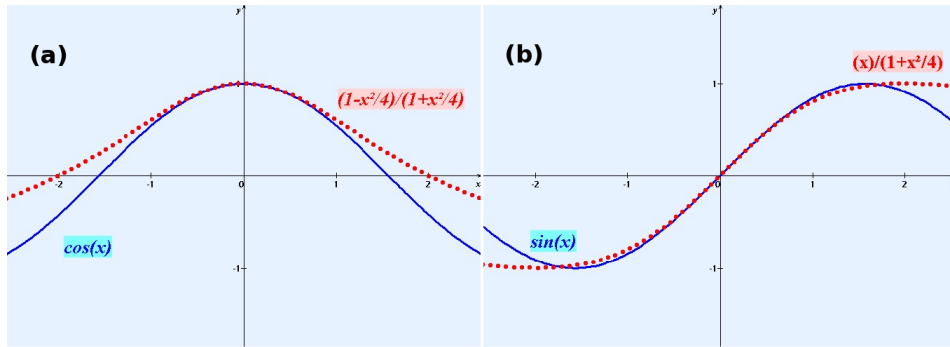


FIGURE B.1 – (a) Cosinus et son approximant du Padé. (b) Sinus et son approximant du Padé.

Annexe C

La dynamique de Langevin d'un système à spins

On cherche une équation d'évolution des spins qui satisfassent la statistique de Boltzmann. L'évolution temporelle de la distribution de probabilité d'un système hors d'équilibre est généralement donnée par l'équation de Fokker-Planck. Dans le cas des spins, cette dernière a été dérivée par Brown[209] à partir de l'équation de Langevin. En effet, la forme générale de l'équation de Langevin est :

$$\frac{dy}{dt} = A_i(y, t) + \sum_k B_{ik}(y, t) L_k(t) \quad (\text{C.1})$$

avec $\langle \vec{L}(t) \rangle = \vec{0}$ et $\langle L_k(t) L_m(t') \rangle = 2D \delta_{km} \delta(t - t')$.

En posant,

$$\begin{cases} A_i = \frac{1}{1 + \alpha^2} [G_{ij} (\omega_j - \alpha G_{jl} \omega_l)] \\ B_{ik} = \frac{1}{1 + \alpha^2} [\epsilon_{ikj} s_j + \alpha (\delta_{ik} - s_i s_k)] \end{cases}$$

on obtient l'équation de Langevin pour un système à spin :

$$\frac{ds_i}{dt} = A_i + B_{ik} L_k(t) \quad (\text{C.2})$$

L'évolution de la distribution de probabilité W d'un tel système est donné au sens de Stratonovich par l'équation de Fokker-Planck suivante [217, 218],

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial s_i} \cdot \left(\left(A_i + D B_{jk} \frac{\partial B_{ik}}{\partial s_j} \right) W \right) + \frac{\partial^2}{\partial s_i \partial s_j} ((D B_{ik} B_{jk}) W) \quad (\text{C.3})$$

où $i=1..3N$. Cependant, on a

$$\frac{\partial}{\partial s_j} ((DB_{ik}B_{jk}) W) = D \left[\frac{\partial B_{ik}}{\partial s_j} B_{jk} W + B_{ik} \frac{\partial B_{jk}}{\partial s_j} W + B_{ik} B_{jk} \frac{\partial W}{\partial s_i} \right]$$

et

$$B_{ik} \frac{\partial B_{jk}}{\partial s_j} = 0$$

Ainsi :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial s_i} \cdot \left(W A_i - D B_{ik} B_{jk} \frac{\partial W}{\partial s_i} \right) \quad (C.4)$$

La stratégie consiste à se placer dans le cas stationnaire où $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ pour exprimer la constante D. De cette manière, on impose de fait que le système passe par une succession d'états d'équilibres :

$$D = \frac{\frac{\partial A_i}{\partial s_i} W + A_i \frac{\partial W}{\partial s_i}}{\frac{\partial B_{ik}}{\partial s_i} B_{jk} \frac{\partial W}{\partial s_j} + B_{ik} \frac{\partial B_{jk}}{\partial s_i} \frac{\partial W}{\partial s_j} + B_{ik} B_{jk} \frac{\partial^2 W}{\partial s_i \partial s_j}} \quad (C.5)$$

En simplifiant cette équation à l'aide des expressions de A_i, B_{ik} et $W = \frac{1}{Z} e^{\beta \hbar \omega_i s_i}$, on obtient :

$$\begin{aligned} D &= \frac{-2\alpha \vec{\omega} \cdot \vec{s} + \beta \hbar \alpha (\omega^2 - (\vec{s} \cdot \vec{\omega}^2))}{\frac{\beta \hbar}{1 + \alpha^2} (-2(1 + \alpha^2) \vec{\omega} \cdot \vec{s} + \beta \hbar (1 + \alpha^2) (\omega^2 - (\vec{s} \cdot \vec{\omega}^2)))} \\ &= \frac{\alpha}{\beta \hbar} \end{aligned} \quad (C.6)$$

Cette section a permis de montrer comment dériver le coefficient D faisant la liaison avec la température du système dans une approche stochastique. Ce dernier est proportionnel au paramètre d'amortissement et à la température.

Annexe D

Fonction de lissage de la fonction d'échange et d'anisotropie.

Dans tous les modèles énergétiques de paires, les interactions sont sommées non pas sur tous les voisins mais seulement sur une partie dont la distance est inférieure à un critère qui qualifie le potentiel. Ce rayon de coupure est appelé R_c . Lors d'un couplage avec une dynamique moléculaire, les spins étant portés par les atomes, certains d'entre eux peuvent osciller autour de ce rayon de coupure. Par conséquent, le nombre d'atomes contenus dans cette sphère de rayon R_c est variable dans le temps. Leur apparition et disparition dans la sphère d'interaction, entraînent d'importants sauts sur les grandeurs thermodynamiques[88]. Pour éviter cela, il est utile de rajouter une fonction de lissage dont le but est de faire décroître rapidement vers zéro la grandeur d'énergie, sa dérivée 1^{re} et 2^{de},... sans aucune discontinuité. Pour notre potentiel magnétique, la fonction d'échange et d'anisotropie est définie par :

$$J(r) = -4\epsilon \left(-\frac{r^2}{\sigma^2} + \delta \frac{r^4}{\sigma^4} \right) e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} \Theta(R_c - r), \quad (\text{D.1})$$

A R_c , cette fonction a la propriété de passer brusquement d'une valeur non-nulle à strictement zéro. L'idée est de raccorder cette fonction par un polynôme du 5ème ordre dont la propriété est de s'annuler à R'_c . En écrivant le polynôme comme une fonction à 6 paramètres,

$$a(x) = \sum_{i=0}^5 a_i r^i, \quad (\text{D.2})$$

on peut espérer satisfaire les 6 conditions suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} J(R_c) = a(R_c) \\ \frac{dJ}{dt}(R_c) = \frac{da}{dt}(R_c) \\ \frac{d^2J}{dt^2}(R_c) = \frac{d^2a}{dt^2}(R_c) \\ a(R'_c) = 0 \\ \frac{da}{dt}(R'_c) = 0 \\ \frac{d^2a}{dt^2}(R'_c) = 0 \end{array} \right.$$

Les valeurs des 6 paramètres a_i sont obtenues par une simple inversion de matrice. Il est très facile de les obtenir à partir d'un logiciel de calcul formel (Maple¹). De cette façon, nous avons obtenu un lissage de la fonction entre R_c et R'_c valable pour n'importe quel jeu de paramètres ϵ , δ et σ . Dans cette thèse, nous avons choisi $R'_c = 1.1R_c$.

1. [http ://www.maplesoft.com](http://www.maplesoft.com)

Annexe E

Modèle de magnétostriction du cobalt

Lorsqu'un cristal est stressé il subit une nouvelle contribution énergétique qui est appelé l'énergie élastique. Lorsque le matériau est magnétique, un autre terme vient s'ajouter à cette énergie élastique. On parle alors d'énergie magnéto-élastique. La magnétoélasticité a été très étudiée par Du Tremolet de Lacheisserie [168]. Durant ce calcul, la configuration des spins est supposée colinéaire et le matériau périodique. Ainsi, on s'intéresse exclusivement à un atome positionné à l'origine (0,0,0) et à son interaction avec ses couches de voisins successives. En supposant un tenseur de déformations homogènes infinitésimales ϵ_{ij} , ces deux termes énergétiques s'écrivent :

1. Énergie élastique en symétrie hexagonale :

$$E_{el} = \frac{1}{2}C_{11}(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2) + C_{12}\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \frac{1}{2}C_{33}\epsilon_{33}^2 + C_{13}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})\epsilon_{33} + \frac{1}{2}C_{44}(\epsilon_{13}^2 + \epsilon_{23}^2) + \frac{1}{2}C_{66}\epsilon_{12}^2 \quad (\text{E.1})$$

où les C_{ij} sont les constantes élastiques homogènes adiabatiques du matériau en notation de Voigt[219]. Dans un Cobalt Hcp, ces constantes indépendantes sont au nombre de 6 et caractérisent la symétrie hcp du matériau.

2. Énergie magnétoélastique : L'énergie magnéto-élastique se dérive souvent de la différence d'énergie dans un solide détendu ou comprimé de sorte que :

$$E(\vec{r}') \approx E(\vec{r}) + \left(\frac{\vec{r}'}{r} - \frac{\vec{r}}{r} \right) \cdot \frac{dE}{d\vec{r}} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'}$$

avec

$$\vec{r'} = \vec{r} + \bar{\epsilon}\vec{r}$$

En posant $\vec{\beta} = \frac{\vec{r}}{r}$ et $\vec{\beta'} = \frac{\vec{r'}}{r'}$, on a :

$$\vec{\beta'} = \vec{\beta} + \bar{\epsilon}\vec{\beta} - (\vec{\beta} \cdot \bar{\epsilon}\vec{\beta})\vec{\beta}$$

de sorte que la différence d'énergie s'écrit :

$$E(\vec{r'}) - E(\vec{r}) \approx \left(\bar{\epsilon}\vec{\beta} - (\vec{\beta} \cdot \bar{\epsilon}\vec{\beta})\vec{\beta} \right) \cdot \frac{\partial E}{\partial \vec{\beta}}$$

L'échange n'intervient pas dans la magnétostriction directionnelle mesurée en laboratoire. Dans le cas général d'une énergie d'anisotropie magnétique pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire, on a :

$$\begin{aligned} E_{Mel}^i = & -\frac{1}{2} \frac{d}{d\vec{r}} \left[\sum_{j=1}^{N_v} g_1(r_{ij}) \left(\cos(\theta_{ij})^2 - \frac{1}{3} \right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \frac{d}{d\vec{r}} \left[\sum_{j=1}^{N_v} q(r_{ij}) \left(\cos(\theta_{ij})^4 - \frac{6}{7} \cos(\theta_{ij})^2 + \frac{3}{35} \right) \right] \end{aligned} \quad (E.2)$$

En posant, α_i et β_i avec $i=1,2$ où 3 comme respectivement le cosinus directeur du vecteur aimantation (\vec{s}_i) et du vecteur position (\vec{r}_{ij}), on a :

$$\begin{aligned} E_{Mel}^i = & -\frac{1}{2} [2g_1(r_{ij})\alpha_k\beta^K(\alpha^k\beta^l\epsilon_{kl}) - (\alpha_k\beta^k)(\beta^k\beta^l\epsilon_{kl})] \\ & - \frac{r_{ij}}{2} \left[\frac{dg_1(r_{ij})}{d\vec{r}} \left(\alpha_k\beta^k - \frac{1}{3} \right) + \frac{dq(r_{ij})}{d\vec{r}} \left(\alpha_k^4\beta^{k^4} - \frac{6}{7}\alpha_k^2\beta^{k^2} + \frac{3}{35} \right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[q(r_{ij}) (\alpha^k\beta^l\epsilon_{kl} - (\alpha_k\beta^k)(\beta^k\beta^l\epsilon_{kl})) \left(4\alpha_k^3\beta^{k^3} - \frac{12}{7}\alpha_k\beta^k \right) \right] \end{aligned} \quad (E.3)$$

Pour simplifier l'écriture de l'équation, la notation d'Einstein a été employée. Ainsi deux indices contravariant répétés sont sommés. Étant donné cette énergie magnétoélastique, il nous faut connaître la liste des positions des voisins d'un atome de Cobalt situé à l'origine dans un environnement hcp. Dans le cadre de notre calcul, 56 atomes ont été considérés jusqu'à la 6ème couche de voisins. Leurs positions cartésiennes ont été converties en cosinus directeurs et multiple de a et c/a . La symétrie du réseau est donc sous-jacente à la position des voisins. D'après Du Tremolet de

Lacheisserie[168], cette énergie magnétoélastique peut s'écrire sous la forme générale de

$$E_{Mel} = \sum_{l=0}^6 b_l^l \eta^l U^l \quad (\text{E.4})$$

Les 6 coefficients de magnétoélasticité sont ainsi extraits par identification à l'aide de l'équation (E.3). L'extraction à la main étant fastidieuse, on utilise un logiciel tel que Maple. Ces 6 coefficients sont désormais dépendants de la structure et du nombre de voisins à travers le tenseur de déformations. Il faut ensuite exprimer le tenseur de déformations d'équilibre comme une fonction des b_i et des α . Pour cela, on doit résoudre un système linéaire qui satisfait $\frac{\partial(E_{Mel}+E_{el})}{\partial\epsilon_{ij}} = 0$ et ensuite l'inverser. De cette manière, la magnétostriction se définit comme :

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \epsilon_{ij}^{eq} \gamma_i \gamma_j \quad (\text{E.5})$$

avec γ_i et γ_j les cosinus directeur de la direction de la déformation. Toujours d'après Du Tremolet de Lacheisserie, les quatre constantes de magnétostriction définies par Mason[220] s'expriment en fonction de ces 6 paramètres de magnétoélasticité et des 5 constantes de souplesse par l'intermédiaire de combinaisons de différentes directions de déformations et d'aimantation spécifiée dans [168]. Les constantes de souplesse sont définies comme l'inverse des constantes élastiques $S_{\alpha\beta} C^{\beta\gamma} = \delta_{\alpha}^{\gamma}$.

$$\begin{aligned} \lambda_a &= -\frac{(S_{11} - S_{12}) b_5}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} (S_{11} + S_{12}) b_3 - \frac{(S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) b_4}{2} \\ \lambda_b &= \lambda_a - (S_{12} - S_{11}) b_5 \\ \lambda_c &= \frac{\sqrt{2}}{2} (2S_{13} + S_{33}) b_3 + (S_{33} - S_{13}) b_4 \\ \lambda_d &= \frac{(S_{12} - S_{11}) b_5}{8} + \frac{\sqrt{2}}{8} (S_{11} + S_{33} + S_{12} + 3S_{13}) b_3 + \frac{(S_{11} + S_{12} - 2S_{33}) b_4}{8} - \frac{1}{4} S_{44} b_6 \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

En résumé, il nous a été possible d'exprimer les quatre constantes de magnétostriction en fonction des constantes élastiques et des paramètres de magnéto-élasticité eux-mêmes fonction des deux fonctions pseudo-dipolaire et pseudo-quadrupolaire. Les constantes élastiques du Cobalt hcp ainsi que les quatre constantes de magnétostriction sont des valeurs connues expérimentalement. Il est donc tout fait possible

d'obtenir, par méthode de moindres carrés, les paramètres des fonctions $g_1(r_{ij})$ et $q(r_{ij})$. Dans le cas où ces deux fonctions sont de la forme (4.16), c'est à dire à 3 paramètres chacune, on rajoute l'énergie de volume et l'énergie de surface comme variables d'ajustement. Cette dernière est obtenue en ne sommant que sur les voisins dont z est négatifs pour une surface de Co(0001). On a donc 6 paramètres pour 6 coefficients. Les paramètres d'entrées sont répertoriés dans le tableau (E.1). Le nombre de voisins est susceptible de changer. Le paramètre de maille et le c/a sont ajustables en fonction de la température de travail et données par [75]. Les constantes élastiques ne semblent pas avoir été mesurées à une autre température que l'ambiante. Les constantes de magnétostriction sont connues pour des températures inférieures à 700K [221, 75, 220]. L'énergie d'anisotropie volumique a été mesurée sur la même gamme de température [75]. L'énergie d'anisotropie d'une surface libre n'a été calculée qu'à 0K par des méthodes *ab-initio*[180].

Paramètres	Valeurs 100K	Valeurs 300K	Valeurs 500K	Valeurs 700K
a	2.5025Å	2.5070Å	2.5125Å	2.52Å
c/a	1.6223	1.6244	1.6278	1.63
Nombre de voisins	56	56	56	56
C_{11}	307 GPa	307 GPa	307 GPa	307 GPa
C_{21}	165 GPa	165 GPa	165 GPa	165 GPa
C_{33}	102 GPa	102 GPa	102 GPa	102 GPa
C_{31}	358 GPa	358 GPa	358 GPa	358 GPa
C_{44}	75.5 GPa	75.5 GPa	75.5 GPa	75.5 GPa
λ_a	-66×10^{-6}	-50×10^{-6}	-32.5×10^{-6}	-16.5×10^{-6}
λ_b	-123×10^{-6}	-107×10^{-6}	-88.5×10^{-6}	-70.5×10^{-6}
λ_c	126×10^{-6}	126×10^{-6}	120×10^{-6}	105×10^{-6}
λ_d	-128×10^{-6}	-105×10^{-6}	-82×10^{-6}	-52×10^{-6}
E_v	$-8.2 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$	$-5.2 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$	$-8.5 \times 10^4 \text{erg/cm}^3$	$+2.0 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$
E_s	0.05 meV/atome	0.05 meV/atome	0.05 meV/atome	0.05 meV/atome

TABLE E.1 – Tableau des paramètres d’entrées nécessaire à la résolution du problème de magnétostriction par méthode de moindres carrés. Voir références[75, 76, 180, 221]. Une énergie volumique négative désigne un axe facile d’aimantation suivant l’axe c. Un énergie surfacique positive désigne le plan (0001) comme plan facile d’aimantation. Rappel : $1 \text{ erg/cm}^3 = 10^{-1} \text{ J/m}^3 = 10^{-10} \text{ GPa} = 6.862 \times 10^{-12} \text{ eV/atom de Co}$. De même pour une surface de Cobalt (0001), $1 \text{ erg/cm}^2 = 0.00738 \text{ GPa} = 0.5 \text{ meV/atome}$.

Annexe F

Publications et communications

F.1 Publications

- ⊙ Pascal Thibaudeau, D. Beaujouan, "Thermostatting the atomic spin dynamics from controlled demons", Physica A, 391, 1963–1971 (2012) (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037843711100865X>)
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Thermal behavior of superparamagnetic Cobalt nanodots explored by anisotropic Magnetic Molecular Dynamics simulations", Journal of Applied Physics, J. Appl. Phys. 111, 07D126 (2012) (http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v111/i7/p07D126_s1?bypassSSO=1)
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Anisotropic magnetic molecular dynamics of a classical supported chain of Cobalt", accepté dans Physical Review B, 86, 174409 (2012) (<http://prb.aps.org/abstract/PRB/v86/i17/e174409>)

F.2 Communications orales

- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "La dynamique moléculaire magnétique (DMM) : une approche atomique de la dynamique d'aimantation des nanomatériaux", Colloque Louis Néel, du 20 au 23 Septembre 2011, Brest, France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Magnetization dynamics of superparametric nanodots : The Magnetic Molecular dynamics", 56th Annual

F.3. POSTERS

Conference on Magnetism and Magnetic Materials, du 30 octobre au 3 novembre 2011, Scottsdale, Arizona, USA.

- ⊙ P. Thibaudeau, D. Beaujouan, C. Barreteau, Conférence invité, "Lattice-spin dynamics of magnetization in a single superparamagnetic nanodot", M-SNOWS' 12 : Single Magnetic Nano-Object Workshop and School, du 5 au 10 Février 2012, "Les Houches", France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, "Thermostatting the atomic spin dynamics from controlled demons", séminaire de Physique, Fédération Denis Poisson (FR CNRS 2964, Université d'Orléans, Université François Rabelais de Tours et CNRS), 06 octobre 2011, Tours, France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Simulation des matériaux magnétiques à base Cobalt par Dynamique Moléculaire Magnétique", séminaire de Physique, CINaM - Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, 02 octobre 2012, Marseille, France.

F.3 Posters

- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Simulation des propriétés magnétiques des matériaux par dynamique moléculaire magnétique", GDR Co-DFT : Theory and modelisation for the magnetism, du 3 au 5 novembre 2010, Lyon, France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "De la théorie de champ moyen vers une dynamique moléculaire magnétique", Journée thématique interne CEA Nanoscience, le 22 septembre 2010, CEA/Saclay, France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Fluctuations magnétiques des amorphes : de la théorie de champ moyen vers une dynamique moléculaire magnétique", JMC12, Les 12èmes Journées de la Matière Condensée, du 23 au 27 août, 2010, Troyes, France.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, C. Barreteau, "Nucléation de parois de domaines dans un nanoplot de Co superparamagnétique sur substrat de Pt(111) par simulations de dynamique moléculaire magnétique", Les 13èmes Journées de la Matière Condensée, du 27 au 31 août, 2012, Montpellier, France.
- ⊙ P. Thibaudeau, D. Beaujouan, "Thermostated spin dynamics in an extended phase space", Les 13èmes Journées de la Matière Condensée, du 27 au 31 août, 2012, Montpellier, France.

- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, "Domain walls nucleation of super paramagnetic Cobalt nano-wire on Pt(111) by Magnetic Molecular Dynamics", Joint European Magnetic Symposia 2012, du 09 au 14 septembre, 2012, Parme, Italie.
- ⊙ D. Beaujouan, P. Thibaudeau, "Thermostated spin dynamics in an extended phase space", Joint European Magnetic Symposia 2012, du 09 au 14 septembre, 2012, Parme, Italie.

Bibliographie

- [1] D.G. Pettifor. *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. Oxford University Press, 1995.
- [2] P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, and S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B*, 76 :054107, 2007.
- [3] L. Néel. *Le journal de physique et le Radium*, T.15 :4, 1957.
- [4] R.M. Martin. *Electronic structure*. Cambridge, 2004.
- [5] D.R. Yarkony. *Modern Electronic Structure Theory*. World Scientific, 1995.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :864–871, 1964.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :1133–1138, 1965.
- [8] J.B. Staunton. *Rep. Prog. Phys.*, 57 :1289, 1994.
- [9] R. Gebauer. *Nouvelles méthodes pour le calcul ab-initio des propriétés statiques et dynamiques des matériaux magnétiques*. Thesis, 1999.
- [10] D. N. Mermin. *Phys. Rev.*, 137 :1141–1443, 1965.
- [11] M.W. Finnis and Sinclair J.E. *Phil. Mag. A*, 50 :45–55, 1984.
- [12] P. Kurz, L. Förster, F. and Nordström, G. Bihlmayer, and S. Blügel. *Phys Rev. B*, 69 :024415, 2004.
- [13] O. Groetheer, C. Ederer, and M. Fähnle. *Phys Rev. B*, 62 :5601, 2000.
- [14] O. Groetheer, C. Ederer, and M. Fähnle. *Phys Rev. B*, 63 :100401, 2001.
- [15] S. Morán, C. Ederer, and M. Fähnle. *Phys Rev. B*, 67 :012407, 2003.
- [16] S.Y. Savrasov. *Phys Rev. Lett*, 81 :2570, 1998.
- [17] K. Capelle, G. Vignale, and B.L Györfy. *Phys Rev. Lett*, 87 :206403, 2001.
- [18] R.A Tawil and J. Callaway. *Phys Rev. B*, 7 :4242, 1973.
- [19] M. Singh, C.S Wang, and J. Callaway. *Phys Rev. B*, 11 :287, 1975.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] A. I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, and G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :067205, 2001.
- [21] Y. Takehashi. *Phil. Mag.*, 86 :2603, 2006.
- [22] Y. Takehashi. *Adv. Phys*, 53 :497, 2004.
- [23] Y. Takehashi and J.H. Samson. *Phys. Rev. B.*, 33 :298, 1986.
- [24] Y. Takehashi, S. Akbar, and N. Kimura. *Phys. Rev. B*, 57 :8354, 1998.
- [25] V. Dubujet. *Elaboration et Caractérisation de Matériaux ferromagnétiques doux*. Thesis, 2010.
- [26] C. Kittel and E. Abrahams. *Rev. Mod. Phys.*, 25 :233, 1953.
- [27] R.F Sabiryanov and S.S. Jaswal. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2062, 1999.
- [28] V.P. Antropov, M.I. Katsnelson, M. Van Schilfgaarde, and B.N. Harmon. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :729, 1995.
- [29] V.P. Antropov, M.I. Katsnelson, B.N. Harmon, M. VanSchilfgaarde, and D. Kusnezov. *Phys. Rev. B*, 54 :1019–1035, 1996.
- [30] B. Ujfalussy, B. Lazarovits, L. Szunyogh, Stocks G.M., and P. Weinberger. *Phys. Rev. B*, 70(10) :100404, 2004.
- [31] G.M. Stocks, M. Eisenbach, B. Ujfalussy, L. Szunyogh, and P. Weinberger. *Prog. Mater. Sci.*, 52 :371, 2007.
- [32] A. Aharoni. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 1996.
- [33] K. Binder and D.W. Heermann. *Monte Carlo simulation in statistical physics*. Springer, 1997.
- [34] J.M. Gonzáles, R. Ramírez, R. Smirnov-Rueda, and J. Gonzáles. *Phys. Rev. B.*, 52 :16034–16040, 1995.
- [35] O. Chubykalo, U. Nowak, R. Smirnov-Rueda, M.A. Wongsam, R.W. Chantrell, and J.M Gonzáles. *Phys Rev. B*, 54 :064422, 2003.
- [36] U. Nowak, R.W. Chantrell, and E.C. Kennedy. *Phys Rev. Lett.*, 54 :163–166, 2000.
- [37] Y. Kanai and S.H. Charap. *IEEE Trans. Mag.*, 27 :4972–4974, 1991.
- [38] O. Chubykalo and R.W. Chantrell. *IEEE Trans. Mag*, 41 :3103–3105, 2005.
- [39] J.W.F. Brown. *Micromagnetics*. New York : Wiley, 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [40] A. Hubert and R. Schäfer. *Magnetic Domains : the analysis of magnetic microstructures*. Springer, 1998.
- [41] R. Chang, S Li, M.V. Lubarda, B. Livshitz, and Lomakin V. *J. Appl. Phys*, 109 :07D358, 2011.
- [42] G. Albuquerque, J. Miltat, and A. Thiaville. *J. Appl. Phys.*, 89 :6791, 2001.
- [43] J. Miltat, G. Albuquerque, A. Thiaville, and C. Vouille. *J. Appl. Phys.*, 89 :6982, 2001.
- [44] T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, and J. Fidler. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1213 :226–230, 2001.
- [45] V. López-Flores, J. Arabski, C. Stamm, V. Halté, N. Pontius, E. Beaurepaire, and C. Boeglin. *Phys. Rev. B*, 86 :014424.
- [46] O Chubykalo-Fesenko, U Nowak, RW Chantrell, and D Garanin. *Phys. Rev. B*, 74 :084436, 2006.
- [47] K. Miyasaki and K. Seki. *J. Chem. Phys*, 108 :7052, 1998.
- [48] J. Hellsvik. *J. Phys : Conf. Series*, 200 :072040, 2010.
- [49] A. Bergman, B Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, A. Delin, and O. Eriksson. *Phys. Rev. B.*, 83 :224429, 2011.
- [50] B. Skubic, O.E. Peil, J. Hellsvik, P. Nordblad, L. Nordström, and O. Eriksson. *Phys. Rev. B*, 79 :024411, 2009.
- [51] S-H. Tsai and D.P. Landau. *Computing in Science and Engineering*, 1521-9615 :72, 2008.
- [52] U. Atxitia, D. Hinzke, O. Chubykalo-Fesenko, U. Nowak, H. Kachkachi, and O.N. Mryasov. *Phys. Rev. B*, 82 :134410, 2010.
- [53] Y. Kakehashi. *Phys. Rev ; B*, 55 :3050–3057, 1997.
- [54] N. Kazantseva, D. Hinzke, U. Nowak, R.W. Chantrell, U. Atxitia, and O. Chubykalo-Fesenko. *Phys. Rev. B*, 77 :184428, 2008.
- [55] U. Nowak, O.N. Mryasov, R. Wieser, K. Guslienko, and R.W. Chantrell. *Phys. Rev. B*, 72 :172410, 2005.
- [56] S. Rohart, P. Campiglio, V. Repain, Y. Nahas, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, A. Thiaville, and S. Rousset. *Phys. Rev. Lett*, 104 :137202, 2010.
- [57] J. Barker, R.F.L. Evans, R.W. Chantrell, D. Hinzke, and U. Nowak. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :192504, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [58] N. Kazantseva, D. Hinzke, U. Nowak, R.W. Chantrell, U. Atxitia, and O. Chubykalo-Fesenko. *Euro. Phys. Lett.*, 86 :27006, 2009.
- [59] J. Hellsvik, B. Skubic, L. Nordström, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad, and Svedlindh. *Cond-Mat.Mtrl-sci*, arXiv :0809.5187, 2008.
- [60] Pui-Wai Ma, S. L. Dudarev, and C. H. Woo. Spin-lattice-electron dynamics simulations of magnetic materials. *Phys. Rev. B*, 85 :184301, 2012.
- [61] M. Daw and M.I. Baskes. *Phys. Rev Lett.*, 50 :1285, 1983.
- [62] M. Daw and M.I. Baskes. *Phys. Rev B.*, 29 :6443, 1984.
- [63] P.W. Ma, W.C. Liu, C.H. Woo, and S.L. Dudarev. *J. Appl. Phys.*, 101 :073908, 2007.
- [64] M. Friák, M. Sob, and V. Vitek. *Phys. Rev. B*, 63 :052405, 2001.
- [65] K. Nordlund and SL Dudarev. *C.R. Phys.*, 9 :343–352, 2008.
- [66] SL Dudarev and PM Derlet. *J. Phys. Cond. Matter*, 17 :7097, 2005.
- [67] G.J. Ackland. *J. Nucl.Mater*, 351 :20, 2006.
- [68] P.M. Derlet and S.L. Dudarev. *Prog. Mater. Sci.*, 52 :299, 2007.
- [69] K. Kadau, M. Gruner, P. Entel, and M. Kreth. *Phase Trans.*, 76 :335, 2003.
- [70] I.P. Omelyan, I.M. Mryglod, and R. Folk. *Phys. Rev. E*, 64 :016105, 2001.
- [71] IP Omelyan. *Phys. Rev. E*, 58 :1169–1172, 1998.
- [72] P.W. Ma, C.H. Woo, and S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B*, 78 :024434, 2008.
- [73] P.W. Ma, C.H. Woo, and S.L. Dudarev. *Phil. Mag.*, 89 :2921–2933, 2009.
- [74] P.W. Ma and C.H. Woo. *Phys. Rev. E*, 79 :046703, 2009.
- [75] Landolt-Börnstein. *Magnetic Properties of Metals : subvolume a 3d,4d and 5d Elements, Alloys and Compounds*. Springer-Verlaq berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1986.
- [76] M. Pajda, J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, and P. Bruno. *Phys. Rev. B*, 64 :174402, 2001.
- [77] P.W. Ma, S.L. Dudarev, and C.H. Woo. *J. Appl. Phys.*, 111 :07D114, 2012.
- [78] M. Krech, A. Bunker, and D.P. Landau. *Comp. Phys. Comm.*, 111 :1–13, 1998.
- [79] B. Skubic. *Spin Dynamics and Magnetic Multilayers*. Thesis, 2007.
- [80] R. Wieser, K. D. Usadel, and U. Nowak. *Phys. Rev. B*, 74 :094410, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [81] O. Sipr, S. Bornemann, J. Minar, S. Polesya, V. Popescu, A. Simunek, and H. Ebert. *J.Phys, : Condens. Matter*, 19 :096203, 2007.
- [82] S.A. Goudsmit. *J. Phys. France*, 28 :123–128, 1967.
- [83] N. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. New York; Springer-Verlag, 1981.
- [84] S.V. Halilov, H. Eschrig, A.Y. Perlov, and P.M. Oppeneer. *Phys. Rev. B.*, 58 :057203, 1998.
- [85] M.H. Levitt. *Spin Dynamics ; Basic of Magnetic Nuclear Resonance*, volume 2001. Wiley.
- [86] D. Zwillinger. *Handbokk of Differential Equations*. Academic Press, 1992.
- [87] S Blanes, F. Casas, J.A Oteo, and J. Ros. *Physics Reports*, 470 :151–238, 2009.
- [88] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation ; from Algorithms to Applications*. Academic press, 1996.
- [89] R.I. McLachlan and G.R.W. Quispel. *Acta Numerica*, 11 :341–434, 2002.
- [90] R.W. Wilcox. *J. Maths. Phys.*, 8 :962–982, 1967.
- [91] H. Yoshida. *Phys. Lett. A*, 150 :262, 1990.
- [92] T. Suzuki. *Physica A*, 194 :432, 1993.
- [93] R. Trobec, F. Merzel, and D. Janezic. *J. Chem. Inf. Comp Sci.*, 37 :1048, 1997.
- [94] I.P Omelyan, I.M. Mryglod, and R. Folk. *Europhys. Lett.*, 52 :603–609, 2000.
- [95] M. Tuckerman, J. Berne, and G.J. Matyna. *J. Chem. Phys*, 97(3) :1990–2001, 1992.
- [96] H. Suhl. *Relaxation processes in Micromagnetism*. Oxford, 2007.
- [97] D.D. Stancil and A. Prabhakar. *Spin Waves : Theory and applications*. Springer, 2009.
- [98] P.W. Ma and S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B*, 83 :134418, 2011.
- [99] N. Inaba, Y. Uesaka, A. Nakamura, M. Futamoto, Y. Sugita, and S. Narishige. *IEEE Trans. on Mag.*, 33 :1989–2991, 1997.
- [100] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, and M.E.J Newman. *The theory of critical phenomena : An introduction to the renormalization group*. Oxford Science Publications, 1992,.

BIBLIOGRAPHIE

- [101] H.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Vangunsteren, A. Dinola, and J.R. Haak. *J. Chem. Phys*, 81 :3684–3690, 1984.
- [102] H.C. Andersen. *J. Chem. Phys*, 71 :2384, 1980.
- [103] P. Langevin. *Comptes-Rendus de l’Académie des Sciences*, 146 :530–532, 1908.
- [104] W. G. Hoover, D.J. Evans, R.B. Hickman, Ladd A.J.C., W.T. Ashurt, and B. Moran. *Phys. Rev. A*, page 1690, 1980.
- [105] S. Nosé. *Mol. Phys.*, 52 :255–268, 1984.
- [106] S. Nosé. *J. Chem. Phys*, 81 :511–519, 1984.
- [107] M.P. Allen. *Introduction to Molecular Dynamics Simulation*, volume 23. John von Neumann Institute for Computing.
- [108] D. Quikley. *Constant Pressure Langevin Dynamics : Theory and Application to the Study of Phase Behaviour in Core-Softened Systems*. thesis, 2005.
- [109] U. Wilhe. *Magnetization Dynamics of One-Dimensional chains studied by Kinetic Monte Carlo Simulations*. Thesis, 2008.
- [110] J. Hellsvik. *Atomistic Spin Dynamics, Theory and Applications*. Thesis, 2010.
- [111] R. Kubo and N. Hashitsume. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 46 :210, 1970.
- [112] H. Hasegawa and H. Ezawa. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 69 :41, 1980.
- [113] S.I. Denisov. *Phys. Solid State*, 36 :1745, 1994.
- [114] R. Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, 2001.
- [115] A. Bulgac and D. Kusnezov. *Phys. Rev. A*, 42 :5045, 1990.
- [116] D. Kusnezov. *Phys. Lett. B*, 289 :395, 1992.
- [117] D. Kusnezov. *Phys. Lett. A*, 184 :50, 1993.
- [118] D. Kusnezov. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :246, 1995.
- [119] R. Kubo. *J. Maths Phys.*, 4 :174, 1963.
- [120] B. Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, and O. Eriksson. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :315203, 2008.
- [121] Brownn G., M.A. Novotny, and P.A. Rikvold. *Phys. Rev. B*, 64 :134422, 2001.
- [122] J.L. Garcia-palacios and F.J. Lazaro. *Phys. Rev. B*, 58 :14937, 1998.
- [123] V.L. Safonov and Bertram N. *Phys. Rev. B.*, 71 :224402, 2005.
- [124] W.B. Nurdin and K.D. Schotte. *Phys. Rev. E*, pages 3579–3582, 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [125] J. Stöhr and H.C. Siegmann. *Magnetism*. Springer-Verlaq, 2001.
- [126] U. Atxitia, O. Chubykalo-Fesenko, R.W. Chantrell, U. Nowak, and A. Rebei. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :057203–1, 2009.
- [127] D. Kusnesoz and Bulgac A. *Annals of Physics*, 214 :180–218, 1992.
- [128] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. Hermann, 2006.
- [129] A.R. Plastino, A. Plastino, L.R. da Silva, and M. Casas. *Physica A*, 271 :343–356, 1999.
- [130] H.H. Rugb. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :772, 1997.
- [131] P.W. Ma, S.L. Dudarev, A.A. Semenov, and C.H. Woo. *Phys. Rev. E*, 82 :031111, 2010.
- [132] K. Chen, A.M. Ferrenberg, and D.P. Landau. *Phys. Rev. B*, 48 :3249–3256, 1993.
- [133] D. Kusnezov and A. Bulgac. *Annals of Physics*, 214 :180–218, 1992.
- [134] M.J. Ogorzalek and Z. Galias. *IEEE Inter. Symp.*, 1 :384–387, 1991.
- [135] G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman. *J. Chem. Phys.*, 97(4) :2635, 1992.
- [136] D. Antonangeli, L.R. Benedetti, D.L. Farber, G. Steinle-Neumann, A-L. Auzende, J. Badro, M. Hanfland, and M. Krisch. *Appl Phys. Lett.*, 92 :111911, 2008.
- [137] J. Barker, R.F.L. Evans, R.W. Chantrell, D. Hinzke, and U. Nowak. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :192504, 2010.
- [138] L. Udvardi, L. Szunyogh, K. Palotás, and P. Weinberger. *Phys. Rev. B*, 82 :134440.
- [139] Zabloudil J., R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger. *Series in solid state science*, 147.
- [140] H.J. Zeiger and G.W. Pratt. *Magnetic interactions in solids*. Oxford University Press, 1973.
- [141] K. Yosida. *Theory of magnetism*. Spreinger Verlag(Berlin-Heidelberg-New york), 1996.
- [142] L. Néel and C. Pauthenet. *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.*, 234 :2172, 1952.
- [143] I. Dzyaloshinski. *J. Phys. Chem. Solids*, 4 :241, 1958.

BIBLIOGRAPHIE

- [144] I. Moriya. *Phys. Rev.*, 120 :91, 1960.
- [145] K. Moorjani and J.M.D. Coey. *Magnetic Glasses*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [146] D.S. Fisher and D.A. Huse. *Spin Glasses*. Cambridge University Press, 1986.
- [147] R. Skomski, Kirby R.D., and Sellmyer D.J. *IEEE Trans. Mag.*, 39 :2917–2919, 2003.
- [148] M. Heider, G. Bilhmayr, and S. Blügel. *Phys. Rev. B.*, 78 :140403, 2008.
- [149] J.M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge, 2010.
- [150] P. Ewald. *Ann. Phys*, 64 :253–287, 1921.
- [151] E.S. Campbell. *J. of Phys Chem. of Solid.*, 24 :197–208, 1963.
- [152] Y. D. Rocio. *Modeling of macroscopic anisotropies due to surface effects in magnetic thin films and nanoparticles*. Thesis, 2011.
- [153] E. Du Tremolet de Lacheisserie. *Magnétisme :I-Fondements*. Presses Universitaires de Grenoble, 1999.
- [154] J.H. Van Vleck. *Rev. Mod. Phys.*, 17 :27, 1945.
- [155] L.A. Turski. *Phys. Rev. A*, 30 :2779, 1984.
- [156] L.A. Turski. *J. Phys. C : Solid. St. Phys.*, 13 :L777–80, 1980.
- [157] M. Barma. *Phys. Rev. B*, 12 :7, 1975.
- [158] S. Lounis and H. Dederichs. *Phys. Rev ; B*, 82 :180404, 2010.
- [159] T. Kaneyoshi. *Amorphous Magnetism*. CRC PRESS, 1984.
- [160] A.J. Dekker. *Solid State Physics*. Anglewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1957.
- [161] R. Becker. *Z. Physik*, 62 :253, 1930.
- [162] F. Block and G. Gentile. *Z. Phys.*, 70 :395, 1931.
- [163] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.*, 52 :1178, 1937.
- [164] P. Bruno. *Ferienkurse des Forschungszentrums Jülich*, 1993.
- [165] A.H. Morrish. *The physical principles of magnetism*. Wiley (New York), 1965.
- [166] G. S. Felipe. *Modeling of field and thermal magnetization reversal in nano-structured magnetic materials*. Thesis, 2007.
- [167] L.W. McKeehan. *Phys. Rev.*, 52 :18–30, 1937.
- [168] E. Du Tremolet de Lacheisserie. *Magnetostriction*. CRC press, 1993.
- [169] P. Bruno. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 18 :1291–1298, 1988.

BIBLIOGRAPHIE

- [170] A. Dal Corso and A. Mosca Conte. *Phys. Rev. B*, 71 :115106, 2005.
- [171] J.H. Van Vleck. *Le journal de physique et le radium*, 20 :124–135, 1959.
- [172] N. Akulov. *Z. Physik*, 100 :197, 1936.
- [173] A. Gabriel, Barreteau C., D. Spanjaard, and M-C Desjonqueres. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :6785, 2006.
- [174] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sciauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21(39) :395502 (19pp), 2009.
- [175] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and Carbone C. *Nature*, 416 :301, 2002.
- [176] J Mayer, K. Khairy, and J. Howard. *Am. J. Phys.*, 78 :648, 2010.
- [177] S. Ishio and M. Takahashi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 46 :142–150, 1984.
- [178] J.R. Cullen. *Phys. Rev. B*, 52 :57–61, 1995.
- [179] C. Chappert, K. Le Dang, H. Hurdequint, and D. Renard. *Phys. Rev. B*, 34 :3192, 1986.
- [180] S. Pick. *Solid. Stat. Comm.*, 127 :531–534, 2003.
- [181] K. Hyomi, A. Murayama, Y. Oka, and C.M. Falco. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :282, 2002.
- [182] I.P. Omelyan, I.M. Mryglod, and R. Folk. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :898, 2001.
- [183] O. Penrose. *Report en Prog. in Phys.*, 42 :1937, 1979.
- [184] D.J. Ackland, G.J. and Bacon, A.F. Calder, and T. Harry. *Phil. Mag. A*, 75 :713, 1997.
- [185] S.L. Dudarev and P.M. Derlet. *J. Phys. Cond. Matter*, page 7097, 2005.
- [186] M.W. Finnis. *Interatomic Forces in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [187] M.I. Mendeleev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.D. Ackland, D.Y Sun, and M. Astan. *Phil. Mag. A*, 83 :3977, 2003.
- [188] R.P. Gupta. *Phys. Rev. B*, 23 :6265, 1981.
- [189] D. Tománek, A.A. Aligia, and C.A. Balseiro. *Phys. Rev. B*, 32 :5051, 1985.
- [190] P. Thibaudeau and J.D. Gale. *arXiv :0809.0198v1*, 2008.
- [191] C Goyhenex and H Bulou. *Phys. Rev. B*, 63(23) :235404, 2001.
- [192] G. Simmons and H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties*. MIT Preqq, Cambridge, 1971.
- [193] Y. Barnier, R. Pauthenet, and G. Rimet. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, 253 :400, 1961.
- [194] J.B. Marion and Thornston S.T. *Classical Dynamics of particles and systems*. Academic Press, 1988.
- [195] KH Yang and JO Hirschfelder. *Phys. Rev. A*, 22 :1814–1816, 1980.
- [196] Verlet L. *Phys. Rev.*, 159 :98, 1967.
- [197] S.H. Tsai, H.K. Lee, and L.D.. Landau. *Am. J. Phys.*, 73 :615, 2005.
- [198] S.H. Tsai, M. Krech, and L.D.. Landau. *Braz. J. of Phys.*, 34 :384, 2004.
- [199] L. Reichl. *A modern course in statistical physics*. Edward Arnold publishers LTD, 1980.
- [200] V. Kamberský. *Phys. Rev. B.*, 76 :134416, 2007.
- [201] Y Liu, A.A. Starikov, Z. Yuan, and P.J. Kelly. *Phys. Rev. B.*, 84 :014412, 2011.
- [202] E. Rossi, O.G. Heinonen, and H. MacDonald. *Phys. Rev. B.*, 72 :174412, 2005.
- [203] R. Clausius. *Philosophical Magazine*, 40 :1870, 1870.
- [204] P. Tolédano, G. Krexner, M. Prem, H.-P. Weber, and V.P. Dmitriev. *Phys. Rev. B*, 64 :144104, 2001.
- [205] G.K. White. *Proc. Phys. Soc.*, 86 :159, 1965.
- [206] S. Muller, P. Dunner, and N.S. Pranghe. *Z. Angew. Phys.*, 22 :403, 1967.
- [207] L. Néel. *Ann. Geophys.*, 5 :99, 1949.
- [208] C.P. Bean. *J. Appl. Phys.*, 26 :1381, 1955.
- [209] J.W.F. Brown. *Phys. Rev.*, 130 :1677, 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [210] U. Nowak, O.N. Mryasov, R. Wieser, K. Gusliencko, and R.W. Chantrell. *Phy. Rev. B*, 72 :172410, 2005.
- [211] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly. *Phys. Rev. Lett*, 78 :1791, 1997.
- [212] S. Krause, G. Herzog, T. Stapelfeldt, M. Berbil-Bautista, M. Bode, E.Y. Vedmedenko, and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. Lett*, 103 :127202, 2009.
- [213] Y. Yuzhelevski, M. Yuzhelevski, and G. Jung. *Rev. Sci. Inst.*, 71(4) :1681–1688, 2000.
- [214] D. Beaujouan, P. Thibaudau, and C. Barreteau. *J. Appl. Phys.*, 111(7) :07D126, 2012.
- [215] R.I. McLachlan and G.R.W. Quispel. *J.Phys. A : Math. Gen.*, 39 :5251–5285, 2006.
- [216] A. Dullweber, B. Leimkuhler, and R. McLachlan. *J. Chem. Phys*, 107 :5840, 1997.
- [217] C.W Gardiner. *Handbook of Stochastic Method*. Springer, 1997.
- [218] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, 1989.
- [219] V. Trinité. *Etude théorique des phases du Titane*. Thesis, 2008.
- [220] W.P. Mason. *Phys. Rev.*, 96 :302, 1954.
- [221] S. Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 1996.

BIBLIOGRAPHIE

Résumé :

Les propriétés magnétiques des matériaux sont fortement connectées à leur structure cristallographique. Nous proposons un modèle atomique de la dynamique d'aimantation capable de rendre compte de cette magnétoélasticité. Bien que ce travail s'inscrive dans une thématique générale de l'étude des matériaux magnétiques en température, nous la particularisons à un seul élément, le Cobalt. Dans ce modèle effectif, les atomes sont décrits par 3 vecteurs classiques qui sont position, impulsion et spin. Ils interagissent entre eux via un potentiel magnéto-mécanique *ad hoc*.

On s'intéresse tout d'abord à la dynamique de spin atomique. Cette méthode permet d'aborder simplement l'écriture des équations d'évolution d'un système atomique de spins dans lequel la position et l'impulsion des atomes sont gelées. Il est toutefois possible de définir une température de spin permettant de développer naturellement une connexion avec un bain thermique. Montrant les limites d'une approche stochastique, nous développons une nouvelle formulation déterministe du contrôle de la température d'un système à spins.

Dans un second temps, nous développons et analysons les intégrateurs géométriques nécessaires au couplage temporel de la dynamique moléculaire avec cette dynamique de spin atomique. La liaison des spins avec le réseau est assurée par un potentiel magnétique dépendant des positions des atomes. La nouveauté de ce potentiel réside dans la manière de paramétrer l'anisotropie magnétique qui est la manifestation d'un couplage spin-orbite. L'écriture d'un modèle de paires étendu de l'anisotropie permet de restituer les constantes de magnétostriction expérimentales du Hcp-Co. En considérant un système canonique, où pression et température sont contrôlées, nous avons mis en évidence la transition de retournement de spin si particulière au Co vers 695K.

Nous finissons par l'étude des retournements d'aimantation super-paramagnétiques de nanoplots de Co permettant de comparer ce couplage spin-réseau aux mesures récentes.

Mots clés : *Dynamique Moléculaire Magnétique, Dynamique de Spin Atomique, Cobalt, anisotropie, magnétoélasticité, superparamagnétisme, thermostats.*

Abstract :

The magnetic properties of materials are strongly connected to their crystallographic structure. An atomistic model of the magnetization dynamics is developed which takes into account magneto-elasticity. Although this study is valid for all magnetic materials under temperatures, this study focuses only on Cobalt. In our effective model, atoms are described by three classical vectors as position, momentum and spin, which interact via an *ad hoc* magneto-mechanical potential.

The atomistic spin dynamics is first considered. This method allows us to write the evolution equations of an atomic system of spins in which positions and impulsions are first frozen. However, a spin temperature is introduced to develop a natural connection with a thermal bath. Showing the limits of the stochastic approach, a genuine deterministic approach is followed to control the canonical temperature in this spin system.

In a second step, several geometrical integrators are developed and analyzed to couple together both the molecular dynamics and atomic spin dynamics schemes. The connection between the spins and the lattice is provided by the atomic positions dependence of the magnetic potential. The novelty of this potential lies in the parameterization of the magnetic anisotropy which originates in the spin-orbit coupling. Using a dedicated pair model of anisotropy, the magnetostrictive constants of Hcp-Co are restored. In a canonical system where pressure and temperature are controlled, the transition of rotational magnetization of Co is found.

Finally the magnetization reversals of super-paramagnetic Co nanodots is studied to quantify the impact of spin-lattice coupling respectively to recent measurements.

Keywords : *Magnetic Molecular dynamics, Atomistic Spin Dynamics, Cobalt, anisotropy, magneto-elasticity, super-paramagnetism, thermostat.*